

VYTAUTO DID. UNIVERSITETO MATEMATIKOS — GAMTOS FAKULTETAS

Prof. V. ČEPINSKIS

# ELEKTROCHEMIJA

FIZINĖS CHEMIJOS PASKAITŲ

IV DALIS

## Į ž a n g a.

Elektrochemiją galima apibūdinti kaip cheminės ir elektrinės energijų kiekybinių santykių mokslą. Tasai mokslas sudaro fizinės chemijos dalį, bet kadangi ta dalis didelė ir svarbi, tai šių dienų universitetuose ir politechnikuose ji traktuojama kaip atskiras dalykas.

Elektrochemija atsirado iš elektrodinamikos mokslo taikinių chemijos procesų srityje XVIII amžiaus pabaigoje ir XIX amžiaus pirmoje pusėje. Tasai taikinimas ėjo lygiagrečiai su elektros mokslo augimu, kuris smarkiai pasireiškė nuo XVIII amžiaus pabaigos. Pripuolamas Galvani pastebėjimas, kad sujungus šviežiai preparuotos varlės stuburkaulio nervą su kinka metaliniu lanku, sudarytu iš dviejų skirtingų metalų, ta kinka susitraukia taip pat, kaip dirginant varlės nervus elektra iš elektrostatinės mašinos, — pradėjo naują epoką elektros srityje. Fizikas Volta tiksliais bandymais parodė, kad Galvani efektas nėra bioelektrinis, o fizinis, kuriame varlės kinka lošia tik savotiško aparato vaidmenį, per kurį tasai efektas pasireiškia. Tokį pat efektą Volta gavo sudarydamas grandinę iš dviejų skirtingų metalų ir iš kokio nors skysto laidininko. Metalai šiandien žinomi kaip elektros laidininkai I rūšies, o druskų, rūkščių ir šarmų tirpalai vandeny, kaip elektros laidininkai II rūšies. Taigi, sudarant grandinę iš įvairių laidininkų I rūšies ir įterpiant į šitą grandinę kokį nors laidininką II rūšies, visuomet gaunasi Galvani efektas, arba Volta efektas.

Iki Volta elektra buvo gaunama elektrostatinė mašina pagalba mažais kiekiais, bet aukšto įtempimo. Volta, pasirėmęs savo eksperimentais parodė kaip galima gauti žymius elektros kiekius, bet sulygtinti nedidelio įtempimo, būtent, jis surado aparatą arba mašiną, kurioje chemiška reakcija yra elektros išteklis. Paprasčiausias tokio aparato pavyzdys, tai cinko ir vario plokštelės, įmerktos į sieros rūkšties tirpalą. Sujungus vario ir cinko plokštėles viela, per tą vielą eina teigiamos elektros srovė nuo vario cinko link, o per sieros rūkštį nuo cinko vario

link. Tuo pačiu laiku neigiamos elektros srovė eina priešinga kryptimi. Tokia elektros srovė eina tol, kol grandinė nebus pertraukta arba kol nebus suvartota cinko plokštelė, arba kol nebus išaikvota sieros rūkštis. Taigi tasai Volta išrastas paprastas aparatas yra elektros judėjimo būklėje arba dinaminės elektros išteklis. Volta, norėdamas pagerbti Galvani, pavadino šitą aparatą galvaniniu elementu arba galvanine cėle. Šiandien toksai aparatas dažnai vadinasi Volta cėle, bet pavadinimas galvaninė cėlė dažniau vartojamas.

Taigi, nuo Galvani ir Volta laikų atsirado galimybė gauti sulygininti paprastu būdu žymius elektros kiekius. Galima buvo ir įtempimą pakankamai didinti, sujungiant desėtką, arba kelias dešimtis, arba kelis šimtus tokių volta cėlių (galvaninės batarėjos arba volta stulpai). Visa tai sustiprino ne tik susidomėjimą elektra mokslininkų ir diletantų tarpe, bet ir palengvino eksperimentavimą elektros srityje. Jau XVIII amžiaus pabaigoje buvo daromi bandymai su dinamine elektra ir rezultate pasipylė įvairių įdomių išradimų. Volta buvo tos nuomonės, kad jo cėlėse elektra susidaro skirtingų metalų kontakto vietoje, o ypač metalo ir skysto laidininko kontakto vietoje. Bet koku būdu dviejų skirtingų kūnų kontaktas veda prie teigiamos ir neigiamos elektry persiskyrimo buvo neaišku Volta ir ilgą laiką vėliau ir galūtinai paaiškėjo, galima sakyti, tik pastaraisiais laikais. Bet ir Volta jau pastebėjo, kad, imant elektrą iš galvaninės celės, aikvojasi cinkas ir rūkštis, todėl ir jam buvo aišku, kad cheminė reakcija lošia svarbų vaidmenį gaunant elektros srovę iš galvaninės celės. Taigi, nors ir priimta buvo XVIII amžiaus pabaigoje ir XIX pradžioje galvaninės celės Volta paskelbta kontakto teorija, bet visiems buvo aišku, kad reikia atkreipti dėmesio į chemiško proceso reikšmę. Ypatingo dėmesio į chemišką galvaninės celės pusę atkreipė Faraday'aus, kuris kaip tiktai galvaninės celės pagalba sugebėjo padaryti visą eilę nepaprastai svarbių išradimų elektrodinamikos srityje. Jau Nicholson'as, Carlisle ir Cruickshank'as, naudodamiesi Volta stulpais, parodė, kad einant elektros srovei per vandenį, prie kurio pridėta truputis rūkšties, vanduo skyla į vandenilį ir deguonį, kurie atsiranda ant priešingo ženklo polių. Faraday'aus didelis mokytojas Davy, naudodamasis galvaninėmis batarėjomis, suskaldė šarmus, kurie buvo laikomi pir-

miniais kūnais, ir gavo iš tų šarmų šarminius metalus natrij ir kalį. Šią procesą Faraday'us pavadino elektrolize. Faraday'ius sistematingai užsiėmė elektrolizės bandymais ir daugybę panašių bandymų atlikęs, nustatė žinomus elektrolizės dėsnius. Tie dėsniai buvo Faraday'aus paskelbti 1834-36 metais. Jų esmė yra ta, kad tas pats elektros kiekis suskaldo įvairias chemiškas medžiagas ekvivalentiniais santykiais. Faraday'ui priklauso ir elektros laidumo antros rūšies laidininkuose išaiškinimas. Jo nuomone kiekvienas chemiškas junginys susideda iš elektroteigiamos ir elektroneigiamos dalių. Elektrostatinio lauko įtakoje tos dalys persiskiria ir todėl tirpaluose atsiranda elektriškai teigiamai ir neigiamai užtaisytos dalelės, kurios elektrostatinės jėgos įtakoje ir slenka: teigiamos neigiamo polio arba elektrodo link, o neigiamos priešinga kryptimi. Taigi teigiama ir neigiama elektra ir juda su tomis dalelėmis. Tas daleles Faraday'us pavadino ionais. Pridursime, kad ir visa šiandien vartojama terminologija, sąryšy su galvaniniu procesu ir su elektrolize, sukurta Faraday'aus.

Jau Faraday'us pastebėjo, kad, einant srovei per to ar kito elektrolito tirpalą, anodo ir katodo srityse keičiasi medžiagos koncentracija. XIX amžiaus viduryje į tai atkreipė ypatingo dėmesio Münsterio fizikas Hittorf'as, ir eile sistematingų rūpestingai atliktų bandymų parodė, kad teigiami ir neigiami ionai, kationai ir anionai, nevienodai dalyvauja elektros perkėlime. Tai reiškia, kad ionai slenka įvairiais greitumais. Iš koncentracijų anodo ir katodo srityse pasikeitimo Hittorf'as sugebėjo nustatyti vadinamus transporto skaičius įvairiems ionams, t. y., tuos skaičius, kurie rodo, kokią elektros dalį, sakysime 1 kulono, perkelia kationas ir anionas. Iš transportų skaičių ir iš laidumo apskaitomi ionų greitumai.

XIX amžiaus antroje pusėje išauga osmotinė silpnųjų tirpalų teorija dėka van't Hoff'o, Arrhenius'o, Ostwald'o ir Nernst'o pastangoms. Pasirėmęs tuo, kad visi elektrolitai be išimties reiškia tirpaluose didesnę osmotinę spaudimą, negu atitinka van't Hoff'o postulata, Arrhenius'as įrodo, kad elektrolitai jau tirpdami disocijuojasi ionais, vadinasi, be išorai pridėtos elektrostatinės jėgos. Dalykas tas, kad osmotiniam ištirpintos medžiagos spaudimui galioja dujų dėsnis:  $P = CRT$ . Elektrolitams tasai osmot. spaudimas  $P$  išeina didesnis, būtent



$P=iCRT$ . Čia  $i>1$  ( $i$  van't Hoff'o koeficientas). Arrhenius parodė, kad šitą  $i$  galima apskaičiuoti iš vienos pusės iš termodinaminių matavimų, sakysime, stingimo temperatūros depresijos, o iš antros pusės iš laidumo matavimų. Čia visai skirtingais apskaičiavimo būdais gaunamas tas pats  $i$ . Tai ypatingai remia Arrhenius'o nuomonę, kad elektrolitų tirpaluose mes jau turime ionus greta su nedisociuotomis molekulėmis. Taigi, antrojo pusėj XIX amžiaus atsiranda Arrhenius'o elektrolytinės disociacijos teorija. Kiek vėliau Nernst'as pasinaudojo van't Hoff'o ir Arrhenius'o teorijomis ir sukūrė osmotinę elektriško potencialo teoriją. Tokiu būdu pralinkus beveik 100 metų nuo galvaninės celės išradimo davė tos celės veikimo mechanizmą.

Tuo pačiu laiku ir lygiagrečiai išdėstytam čia elektrocheminių žinių augimui buvo sekami chemiški procesai įvairių elektros išlydžių įtakoje. Dar XVIII amžiaus pabaigoje Kaven-dish parodė, kad elektros kibirkšties įtakoje oro azotas jungiasi su deguonių. Iš šitų Kavendish'o bandymų XIX amžiaus pabaigoje išėjo pastangos gaminti azoto rūkštį iš oro. Be to, tuo pačiu laiku, pasirėmęs kai kuriais Kavendish'o pastebėjimais, chemikas Ramsay surado visą eilę neaktingų dujų ore.

XIX amžiaus pradžioje, atlikdamas įvairius bandymus su didelėmis galvaninėmis baterijomis, Davy surado savo liepsnos lanką, žinomą kaip Volta lankas. Tai yra ypatingas elektros išlydis, kuris sudaro nepaprastai aukštų temperatūrų liepsną tarp dviejų grafito ar anglies elektrodų. XIX amžiaus antroje pusėje prancūzų chemikas Moissan'as, pasirėmęs Volta lanku, konstruavo pirmąją elektros krosnį ir su ta savo krosnimi atliko visą eilę chemiškų reakcijų nepaprastai aukštomis temperatūromis. Tuo pačiu laiku augo elektrolyzės paprastomis ir aukštomis temperatūromis taikinimai chemijos pramonės reikalams, lygiai kaip ir aplanai pasiekiamų elektros krosnimis aukštų temperatūrų taikinimai pritaikomosios chemijos reikalams.

Galop, kada antroje XIX amžiaus pusėje buvo suformuluoti energijos tvarumo ir entropės dėsniai, ir termodinamikos metodai pradėta plačiai taikinti elektrochemiškoms problemoms spręsti.

Iš visos tos medžiagos per šimtmetį nuo galvaninės celės išradimo išaugo elektrochemijos mokslas. Jo turinį sudaro teo-

retiniai daugiopų cheminės ir elektrinės energijų santykių tyrinėjimai ir tais tyrinėjimais nustatytų faktų ir dėsnių taikinimas cheminės industrijos srityje.

Patiekiamas čionai elektrochemijos kursas apima tik pačius esminius elektrochemijos klausimus ir dėsnius. Tai yra kursas, skaitomas mano Matematikos-Gamtos fakulteto fizikos skyriaus VI semestro studentams. To paties kurso klauso ir Medicinos fakulteto studentai farmacininkai. Kursas labai sutrumpintas dėl laiko stokos ir nenorint per daug apkrauti studentus.

Būtiną įvadą į Elektrochemijos kursą sudaro elektrolitinės disociacijos, elektrolizo, elektrolaidumo ir ionų migracijos fenomenų apžvalga. Šitie dalykai traktuojami patiekiamo čia kurso pirmuose dvejuose straipsniuose. Čionai jie išvystyti smulkiau, kaip mano fizikos ir fizinės chemijos paskaitose, ir be to papildyti naujausiais daviniais. Gi osmotinio spaudimo termodinaminė teorija, ioninių reakcijų pusiausvira ir visiškos stipriųjų elektrolitų disociacijos teorija visai neįeina į patiekiamą čia kursą, nes šitie dalykai pakankamai smulkiai išdėstyti mano Termodinamikoje (Žiūr. Termodinamika, § 3, pusl. 47—74) ir mano Fizinės Chemijos II dalyje (žiūr. Cheminė Pusiausvira, § 5, pusl. 89—137 ir § 10, pusl. 327—360).

Paskutiniame, 9-ame, šito kurso straipsnyje duota apžvalga pagrindinių termodinaminių lygčių, taikomų elektrocheminiams procesams. Tarp kita ko čia parodyta ioninių reakcijų entropės atmainų didelis paprastumas, kuris išplaukia kaip iš tiesioginių entropės atmainų matavimų, taip ir iš tų atmainų apskaitymo pagal III termodinamikos principą iš elementų ir ionų absoliutinių entropijų. Į tai iki šiol nebuvo atkreipta dėmesio nei elektrochemijos kursuose, nei kituose fizinės chemijos skyriuose. Ioninių reakcijų entropės atmainos pasirodo anksčiausiai susijusios su elektronų perėjimais nuo vienos sistemos į antrą ir todėl gali būti išreiškiamos kaip elektrono absoliutinis entropės kartotinas dydis arba kitaip sakant, kaip sistemos elektrovalentingumo funkcija.

Rašydamas Elektrochemijos Kursą aš jį suplanavau pasiremęs visų pirma savo įgytomis šitoje mokslo disciplinoje žiniomis ir prityrimu. Mano pirmieji du mokslo darbai, parašyti vokiečių kalba, liečia elektrochemijos problemas. Tie darbai ci-

tuojami šitame veikale. Be teoretinių studijų man teko eiti inžinieriaus pareigas Tudoro akumuliatorių dirbtuvėje Peterburge beveik dvejus metus. Bet visa tai buvo jau seniai, 1896—1902 metais. Tuomet elektrochemijos mokslas buvo vos tik subrendęs. Nuo tų laikų elektrochemijoje prisidėjo labai daug naujų dalykų, atsirado naujų dėsnių ir pati teorija žymiai pasikeitė. Taigi, savaimi suprantama, kad rašydamas savo kursą aš negalėjau apsieiti be naujesnės elektrochemijos literatūros. Tai buvo reikalinga mano žinioms, pažiūroms ir nusistatymui elektrochemijos srityje sumoderninti. Už vis daugiau aš pasi-naudojau šiais naujesniais ir didesniais elektrochemijos veika-lais:

- 1) The Principles of Applied Electrochemistry, by A. J. Allmand, 1924 m., London.
- 2) Electro-Chemistry, Part I, General Theory, by R. A. Lehfeldt, 1920 m., London.
- 3) Electrolytic Conduction, by F. H. Newman, 1930 m., London.
- 4) A Treatise on Physical Chemistry, Edited by Hugh S. Taylor, Volume I, II, 1931 m., London.
- 5) Lewis-Randall, Thermodynamik, 1927 m., Wien.

Man teko garbė studijuoti elektrochemiją pas to mokslo kūrėjus: Wilhelm'ą Ostwald'ą Leipzig'e, Richard'ą Lorenz'ą Zürich'e ir Walter'į Nernst'ą Göttingen'e. Visiems jiems aš reiškiau čia mano gilią ir nuoširdžią padėką, o ypatingai jau mirusiam, ilgus metus buvusiam Zürich'o Politechnikos profesorium, o vėliau Frankfurt'o Universiteto profesorium Richard'ui Lorenz'ui, nes pas jį aš už vis ilgiau studijavau, jo laboratorijoje Zürich'e atlikau savo pirmuosius mokslo darbus ir jam tarpininkaujant gavau inžinieriaus vietą Tudoro akumuliatorių dirbtuvėje Peterburge.

*Prof. V. Čepinskis.*

1933-I-8.

Kaunas.

## 1 §. Elektrolizas ir elektrolaidumas.

Elektrolizo mechanizmas. Faraday'jaus elektrolizo dėsniai. Elektrocheminiai ekvivalentai. Faraday'jaus elektrolizo teorija. Ionai. Ionų jlydis. Voltametrai. Elektrolitinės arba spontaninės disociacijos teorija. Elektrolitinis tirpalų laidumas. Ekvivalentingas ir molekulinis laidumas. Elektrolitų laidumas kaip temperatūros ir koncentracijos funkcija. Elektrolitų laidumas ne vandens tirpaluose. Waldeno taisyklė. Laidumo matavimas. Teorija. Wheatstone'o tilto schema. Tikslumas. Kompensacija. Poliarizacijos saviindukcija. Poliarizacijos Kondensatoriaus tekėjimo įtaka. Svarbieji klaidų šaltiniai. Jones'o ir Josephs'o metodas. Voltažo, srovės dažnumo, elektrostatinio talpumo ir celes konstrukcijos įtaka elektrolito varžai. Ultratyro vandens lygin. laidumas. Pataisa del vartojamo tirpalams vandens laidumo.

Elektros judėjimo žvilgsniu pasireiškia esminis skirtumas tarp metalų ir elektrolitų. Elektros judėjimas elektrolituose yra neatskiriama susijęs su medžiagos perkėlimu, tuo tarpu slenkant elektrai per metalus jokio medžiagos perkėlimo nėra. Todėl visi elektros laidininkai sudaro dvi grupes arba klases: metalai yra pirmos rūšies laidininkai, o elektrolitai antros rūšies. Prie pirmos rūšies laidininkų priskaitomi dar anglis ir grafitas. Einant elektros srovei per metalus elektros energija virsta šilima (Joule'o šilima), o einant elektros srovei per elektrolitą, ant polių arba ant elektrodų deponuojasi elektrolito sudėtinės dalys, vadinasi elektros energija suskaldo elektrolitą. Taigi čia elektros energija virsta potencine chemine energija. Iš čia ir žodis elektrolizas, tai reiškia suskaldymas elektros pagalba. Tiksliai kalbant, einant srovei per elektrolitą, dalis srovės energijos virsta irgi Joule'o šilima, o kita dalis virsta potencine chemine energija.

Įkišame į silpną sieros rūkšties tirpalą du platinos elektrodus ir prijungiame tuos elektrodus per varžą prie galvaninės baterijos polių. Tuojuo pastebima ant anodo arba teigiamo

elektrodo dujiško deguonio išsiskyrimas, o ant katodo arba neigiamo elektrodo dujiško vandenilio. Jeigu surinkti vandenilį ir deguonį atskirai eudiometruose, tai pasirodo, kad vandenilis ir deguonis išsiskiria kaip tik tokioje proporcijoje, kokioje jie sudaro vandenį.

Šią procesą Faraday'jus aiškina taip. Einant Berceliuso elektrochemine teorija elektrolito molekulė yra sudaryta iš elektroteigiamos ir elektroneigiamos dalių. Prijungus elektrolitinės celės platinos elektrodus prie batarėjos, elektrolitas celėje patenka įtakon tam tikro elektrostatinio lauko. To lauko poveiky elektrolito molekulės visų pirma išsirikiuoja, t. y. jos visų pirma pasisuka taip, kad jų elektroteigiamos dalys būtų atkreiptos į katodo pusę, o elektroneigiamos dalys į anodo pusę. Jeigu elektrostatinis laukas pakankamai stiprus, tai anodas pritraukia elektroteigiamas dalis, o katodas elektroneigiamas ir vėl per visą molekulių grandinę įvyksta persigrupavimas. Tokiu būdu ant elektrodų išsiskiria molekulės sudėtinės dalys ir dėka tam išsiskyrimui elektra gali pereiti nuo elektrolito į elektrodą ir atbulai. Antra vertus, anot Faraday'jaus, per elektrolitą elektra perkeliama šitomis teigiamai ir neigiamai užtaisytomis molekulių dalimis, kurias Faraday'jus pavadino ionais (Ion graikų kalba reiškia keleivį). Elektrostatinio lauko poveiky teigiami ionai arba kationai slenka katodo link ir tuo pačiu laiku neigiami ionai arba anionai slenka anodo link. Taigi Faraday'jaus nuomone, srovė per elektrolitą yra konvekinė: teigiama elektra perkeliama kationais viena kryptimi ir tuo pačiu laiku neigiama elektra perkeliama anionais priešinga kryptimi.

Kaip jau pasakyta, einant srovei per silpną sieros rūkšties tirpalą ant anodo išsiskiria dujiškas deguonis, o ant katodo vandenilis. Elektroteigiama sieros rūkšties dalis yra vandenilis, o elektroneigiama — neigiamai užtaisytas radikalas  $\text{SO}_4$ . Taigi elektros judėjimui per sieros rūkšties tirpalą tarpininkauja vandenilio kationai ir  $\text{SO}_4$  anionai. Pasiekę katodą vandenilio kationai nustoja savo įlydžių, nes katodas neitralizuoja tuos įlydžius. Neitralūs vandenilio atomai jungiasi tarp savęs ir sudaro vandenilio molekules, taip kad ant katodo pasirodo vandenilio burbulai. Anionams  $\text{SO}_4$  pasiekus anodą, jų įlydžiai irgi neitralizuojami anodo, o radikalas  $\text{SO}_4$  skyla pa-

gal lygtį  $\text{SO}_4 = \text{SO}_3 + \text{O}$ . Atomai O sudaro molekules ir ant anodo pasirodo deguonio burbulai, o  $\text{SO}_3$  reaguoja su vandeniu ir atstato sieros rūkštį:  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ . Taigi ant anodo ir katodo pasirodo deguonis ir vandenilis tokioj proporcijoj kaip jie sudaro vandenį, o sieros rūkšties koncentracija didėja. Todėl gaunasi toks išpūdis, kad einant elektros srovei per silpną sieros rūkšties tirpalą skyla vanduo, o sieros rūkšties ionai tik tarpininkauja elektros judėjimui. Bet iš to kas čia pasakyta aišku, kad vandens suskaldymas čia yra ne pirminis, o antrinis dalykas. Tai toks elektrolizo mechanizmas Faraday'jaus nuomone.

Bet Faraday'jus nepasitenkino vien tik elektrolizo mechanizmo aiškinimu. Jis pastatė sau uždavinį nustatyti kiekybinius santykius tarp perėjusio per elektrolitą elektros kiekio ir deponuoto ant elektrodo medžiagos kiekio. Jis atliko visų pirma visą eilę bandymų, elektrolizuodamas aukštomis temperatūromis kai kurių sunkiųjų metalų halogenines druskas. Jis tiksliai matavo perėjusį per elektrolitą elektros kiekį ir svėrė deponuotą ant katodo metalą. Vėliau jis atliko tokį pat kiekybinį elektrolizą su elektrolitų tirpalais paprastomis temperatūromis. Šitie tyrinėjimai Faraday'jaus atlikti 1834 — 1836 metais ir tų tyrinėjimų vaisiai yra du pagrindiniai elektrolizo dėsniai. Pirmasis Faraday'jaus dėsnis sako, kad bet kurios medžiagos suskaldytas kiekis arba ant anodo arba ant katodo deponuotas kiekis yra proporcingas visam perėjusiam per elektrolitą elektros kiekiui. Antrasis dėsnis sako, kad tos pačios elektros kiekis, perėjęs per įvairius elektrolitus, suskaldo įvairias medžiagas ir deponuoja jas ant elektrodų tokiais kiekiais, kurie santykiauja kaip tų medžiagų cheminiai ekvivalentai. Šituos du Faraday'jaus dėsnius galima sutraukti į vieną ir išreikšti jį tokia paprasta lygtimi:  $M = \alpha \cdot Q$

$$M = \alpha \cdot Q$$

Q čia reiškia elektros kiekį kulonais ir todėl  $Q = it$  (i yra srovė amperais, o t — laikas sekundėmis).  $\alpha$  yra medžiagos elektrocheminis ekvivalentas, o M deponuotos ant elektrodo arba suskaldytos medžiagos kiekis gramais. Taigi elektrocheminis ekvivalentas yra toks medžiagos kiekis, kurį deponuoja ant

elektrodo arba suskaldo vienas kulonas arba srovė stiprumo 1 amperas veikianti per 1 sekundę. Aišku, kad medžiagų elektrocheminiai ekvivalentai santykiauja taip kaip jų cheminiai ekvivalentai. Šitas Faraday'jaus elektrolizo dėsnis yra vienas iš pagrindinių elektrochemijos dėsnų. Jis pasireiškia be išimties visokeriopuose elektrocheminiuose procesuose. Galima sakyti, kad šituo dėsniu Faraday'jus padėjo pagrindą elektrochemijos mokslui. Esmė šito Faraday'jaus dėsnio yra ta, kad bet kurio iono 1 gr. ekvivalentas yra surištas su tuo pačiu teigiamos ar neigiamos elektros kiekiu. Atlikdami Faraday'jaus bandymus mes galime konstatuoti, kad 1 amperas per 1 sekundę, kitaip sakant 1 kulonas teigiamos elektros atpalaiduoja  $1,044 \cdot 10^{-5}$  gramų vandenilio. Taigi šitas skaičius ir yra elektrocheminis vandenilio ekvivalentas. Kadangi vandenilio gr. ekvivalentas yra 1,008 gramų, tai vandenilio gr. ekvivalentui atpalaiduoti reikalinga

$$\frac{1,008}{1,044 \cdot 10^{-5}} = 96550 \text{ kulonų.}$$

Tai reiškia, kad vieno vandenilio iono gr. ekvivalentas yra surištas su 96550 kulonų teigiamos elektros. Einant Faraday'jaus dėsniu tas pats išeina ir bet kurio kito iono gr. ekvivalentui, pavyzdžiui, chloro iono. Tasai ionas irgi yra kietai surištas su 96550 kulonu, bet neigiamos elektros. Pažymėsime šitą skaičių, kaip priimta, raide F ir pavadinsime šitą elektros kiekį 1 faradeju. Tad Faraday'aus dėsnį galima išreikšti labai paprastai: bet kurio iono gr. ekvivalentas yra sujungtas su 1F teigiamos ar neigiamos elektros. Bet to paties metalo atomai būna vienvalenčiai, divalenčiai, trivalenčiai ir t.t. Pavyzdžiui, vario atomas būna vienvalentis ir divalentis. Taigi vario atomas būna surištas tai su 1F, tai su 2F. Geležies atomas būna divalentis ir trivalentis. Vadinasi, jis būna surištas tai su 2F, tai su 3F. Mangano atomas būna divalentis, trivalentis, keturvalentis ir septynvalentis. Vadinasi, jis būna surištas tai su 2F, tai su 3F, tai su 4F, tai su 7F. Taigi 1881 metais savo paskaitoje Londono Karališkajam Institute Faraday'jaus garbei Helmholtz'as atkreipė dėmesio, kad Faraday'aus ionams, t. y. medžiagos junginiams su elektra galioja Daltono kartotinių proporcijų dėsnis, lygiai taip pat kaip tas dėsnis galioja

elementų junginiams. Kaip savo laiku iš Daltono dėsnių buvo padaryta išvada, kad medžiaga pasižymi diskretine atominė struktūra, taip ir čia, pasirėmęs Faraday'jaus dėsniu, Helmholtz'as padarė išvadą, kad ir elektra pasižymi diskretiniais atominė struktūra ir kad reikia ieškoti teigiamos ir neigiamos elektros atomų. Po šitos Helmholtz'o paskaitos tai ir buvo ieškoma ir 1896 metais Juozapui Thomsonui pasisekė surasti elektroną arba neigiamos elektros atomą. Paskui buvo surastas ir teigiamos elektros atomas, arba protonas ir buvo įrodyta, kad visoki medžiaga yra sudaryta iš protonų ir elektronų. Tai gi tokiu būdu prieita prie elektrinės medžiagos struktūros teorijos, kuri ir vyrauja šių dienų fizikos ir chemijos moksle.

Savo tiksliais bandymais Thomsonas įrodė, kad elektrono neigiamas įlydis yra  $1,59 \cdot 10^{-20}$  elektromagnetinių absoliutinių vienetų. Iš Faraday'jaus dėsnių išseina, kad vieno vandenilio gr. atomo įlydis yra 96550 kulonų arba 9655,0 absoliutinių elektromagnetinių vienetų. Kadangi vienas vandenilio gr. atomas yra lygus  $6,06 \cdot 10^{23}$  vandenilio atomų, tai 1 vandenilio iono teigiamas įlydis yra  $\frac{9655,0}{6,06 \cdot 10^{23}} = 1,59 \cdot 10^{-20}$  elektromagnetinių vienetų. Taigi išseina, kad vandenilio iono teigiamas įlydis yra tokio pat didumo kaip elektrono neigiamas įlydis.

Taigi pasirėmus Faraday'jaus dėsniu lengva surasti elektrocheminį ekvivalentą bet kuriam elementui. Pažymėsime elemento atominį svorį  $A$  ir jo valentingumą ženklu  $v$ . Tad masė  $A$  yra surišta su  $vF$  kulonų ir todėl praleidus per elektrolitą  $vF$  kulonų bus atpalaiduota elemento masė  $A$ . Vadinasi praleidus 1 kuloną bus atpalaiduota masė  $\frac{A}{vF}$ . Tai ir yra elemento elektrocheminis ekvivalentas. Vadinasi  $\alpha = \frac{A}{vF}$ .

Šituo Faraday'jaus dėsniu remiasi ir aparatai, kuriais tiksliai ir patogiai matuojamas perėjęs per elektrolitą elektros kiekis. Šitie aparatai vadinasi voltametrais. Mes čia jų neaprašinėsime, nes kiekvienam fizikos vadovėlyje galima rasti jų aprašymą. Paminėsime tik, kad už vis dažniau vartojami perkūnijos dujų, vario ir sidabro voltametrai. Perkūnijos dujos  $2H_2 + O_2$  susidaro elektrolizuojant rūkščių ir šarmų tirpalus.



Už vis geriau elektrolizuoti  $\text{H}_3\text{PO}_3$  tirpalą arba  $\text{KOH}$  tirpalą, arba  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  tirpalą, nes šituose tirpaluose elektrolizo produktai — vandenilis ir deguonis — už vis mažiau turi progos įsivelti į kokias nors pašalines reakcijas. Vandenilis ir deguonis renkami eudiometre ir atskaitytas tūris redukuojamas temperatūrai  $0^\circ$  ir spaudimui 760 m/m. Tegu tasai tūris bus  $v_0$ . Mes čia turime reakciją:  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Šitam skilimui reikalinga praleisti per tirpalą 4F, nes susidaro 4 vandenilio ekvivalentai ir 4 deguonio ekvivalentai ir šitie 4F sudaro 3 gr. molius dujų (2 gr. molius vandenilio ir 1 gr. molį deguonio), kurie normalinėmis sąlygomis užima tūrį 3.22400 cm.<sup>3</sup>. Vadinasi 1F atitinka tūris  $\frac{3.22400}{4}$ . Tad tūriui  $v_0$  atitinka šis fa-

radejų skaičius  $\frac{4v_0}{3 \cdot 22400}$ . Taigi atskaitę perkūnijos dujų tūrį ir redukavę tą tūrį normalinėmis sąlygomis, mes iš to tūrio tuoju sužinosime perėjusį per elektrolitą elektros kiekį.

Sidabro voltametas susideda iš sidabro nitrato tirpalo, kuris įpilamas į platinos puodelį. Tasai platinos puodelis funkcionuoja kaip katodas. Anodu imamas sidabro stiebas, apvyniotas flanele, kad sidabro dalelės nuo anodo nenubyrėtų į platinos puodelį. Atsvėrus platinos puodelį prieš elektrolizą ir po elektrolizo mes surasime deponuotą ant katodo sidabro kiekį ir padalinę šitą sidabro kiekį į žinomą sidabro elektrocheminį ekvivalentą surasime tiksliai perėjusį per elektrolitą elektros kiekį kulonais.

Pagaliau vario voltametas susideda iš trijų vario plokštelių, įkištų į truputį parūkštintą sieros rūkštimi vario sulfato tirpalą (20—25 gramai kristališko vario sulfato ant 80 gramų vandens, pridėjus apie 1% koncentruotos sieros rūkšties). Dvi iš tų vario plokštelių sujungtos ir sudaro anodą. Tarp tų dviejų plokštelių trečioji vario plokštelė patalpinta taip, kad ją lengvai galima išimti iš indo su vario sulfatu. Šita trečioji vario plokštelė yra katodas. Ji pasverinama prieš elektrolizą ir pasibaigus elektrolizui. Tegu svorio prieauglis bus m gramų vario. Tad elektros kiekis kulonais, perėjęs per elektrolitą yra  $\frac{m}{\alpha_{\text{Cu}}}$  ( $\alpha_{\text{Cu}}$  yra vario elektrocheminis ekvivalentas).

Atliekant kiekybinį elektrolizą visuomet į tinklą įjungiamas ampermetras, su kurio pagalba reguliuojama elektrolizuojanti srovė  $i$ , bet visuomet patartina kontroliuoti ampermetro parodymus vienu iš čia aprašytų voltametrų, ypač kada srovė tinkle negalima palaikyti pastovia, kada ta srovė elektrizuoja svyruoja. Tokiais atvejais reikia būtinai įjungti į tą patį tinklą vieną iš voltametrų, nes voltametas visuomet parodo pakankamai tiksliai perėjusį per elektrolitą visą elektros kiekį. Žinoma, patikrinus ampermetrą voltametrų, elektros kiekį galima būtų surasti registruojant ampermetro parodymus per tam tikrus trumpus laikotarpius. Atidedant tuos ampermetro parodymus ordinatėmis, o laiką abscisėmis galima grafiškai surasti perėjusį per elektrolitą elektros kiekį. Bet tai itin keblus darbas ir nemažas laiko gaišinimas. Todėl išmintingiau į elektrolizo tinklą įjungti voltametą.

Faraday'jaus nuomone, elektros srovė elektrolituose yra teigiamos elektros perkėlimas kationais katodo link ir tuo pačiu laiku neigiamos elektros perkėlimas anionais anodo link. Teigiama elektra nuo anodo į elektrolitą pereinanti anodinio metalo ionais arba deguonio, hidroksilo, halogenų ir kitokių anionų išlydžių ant anodo, o iš elektrolito į katodą pereinanti kationų išlydžiu. Vadinasi, negali būti elektros srovės be ionų judėjimų ir be jų išlydžio arba deponavimo ant elektrodo. Žodžiu, srovės stiprumas pareina nuo ionų skaičiaus tirpale ir nuo jų greičio visai nepriklausomai nuo to, ar tuos ioneus tirpale sudaro pridėtas prie elektrodų elektrostatinis laukas ar tie ionei susidaro tirpale spontaniniai (savaimingai) tirpstant elektrolitui vandeny ar kitam kuriam tirpintuve. Faraday'jus ir kiti anais laikais manė, kad ionei tirpale susidaro tik elektrostatinio lauko poveiky, kuris verčia elektrolito molekules rikiuotis arba orientuotis ir perskiria molekules elektroteigiamas ir elektroneigiamas dalis. Jeigu priimti šitą Faraday'jaus nuomonę, tai ionų skaičius elektrolito tirpale būtų funkcija pridėto elektrostatinio lauko arba voltažo, o ionų greičiumas būtų kita to paties voltažo funkcija. Kadangi elektros srovė pareina ir nuo ionų skaičiaus ir nuo jų greičio, tai elektros srovę  $i$  reikėtų išreikšti tokia lygtimi:  $i = f_1(E).f_2(E)$ . Vadinasi srovė turėtų būti aukštesnio kaip pirmojo laipsnio voltažo funkcija. Tuo tarpu Ohmo dėsnis sako,

kad  $i = f(E)$ , vadinasi, kad srovė yra voltažo pirmojo laipsnio funkcija. Todėl tenka manyti, kad tirpinant elektrolitą vandeny ar kitam tirpintuve, jo molekulės skyla savaimi arba spontaniniai ir sudaro ioneis. Šitas procesas vadinasi elektrolitine disociacija. Jis yra spontaninis ir ankštai susijęs su pačiu tirpimo procesu. Iš tikrųjų, jeigu atomai molekulėje arba apamai molekulės sudėtinės dalys surištos molekulėje elektrostatiniais ryšiais, tai veikianti tarp tų molekulių dalių elekt-

rostatinė traukos jėga einant Kulono dėsniu yra 
$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$$

Cia  $e_1$  reiškia vienos sudėtinės dalies teigiamą elektros įlydį, o  $e_2$  antros dalies neigiamą įlydį, o  $r$  yra atokumas tarp tų dalių molekulėje. Šitaip elektrostatinės traukos jėga išreiškiama vakuume arba ore, apamai tokiame mediuje, kurio dielektrinė konstanta mažai tesiskiria nuo vieneto (vakuumui priskiriama dielektrinė konstanta vienetas). Bet jeigu mes, pavyzdžiui, paprastos druskos NaCl kristalą įmesime į vandenį, tai kristalas netik subirės vandeny molekulėmis, bet ir molekulės bus suskaldytos, todėl kad vandeny tarp Na ir Cl veikianti

elektrostatinė traukos jėga bus 
$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{D \cdot r^2}.$$
 Vadinasi, ta

elektrostatinė traukos jėga vandeny bus mažesnė ir žymiai mažesnė, nes vandens dielektrinė konstanta  $D = 80$ . Todėl sudėtinės NaCl molekulės elektroteigiama ir elektroneigiama dalys vandeny bus žymiai palaidesnės kaip vakuume arba ore ir jos bus beveik visai laisvos, jeigu mes turėsime smarkiai praskiestą tirpalą, nes tada atokumas  $r$  tarp elektroteigiamos ir neigiamos dalių bus toks didelis, kad elektrostatinės traukos jėga  $F$  mažai tesiskirs nuo 0. Elektroteigiama NaCl dalis yra Na atomas su teigiamu įlydžiu, o elektroneigiama dalis yra Cl atomas su tokio pat neigiamu įlydžiu. Taigi, tirpinant NaCl vandenį savaimingai arba spontaniniai vyksta tokia reakcija:  $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ . Šita reakcija vadinasi elektrolitine disociacija arba ionizacija ir tai reakcijai įvykti elektrostatinio lauko pagalba visai nereikalinga.

Šitoje lygtyje mes paėmėm pusiausviros ženklą. Mes tuo pabrėžėme, kad paprastai ne visas paimtas druskos kiekis bus elektrolitiniai disociuotas. Dalykas tas, kad ionai tirpale bus sulyginti palaidi, kad bus panašūs dujų molekulėms ir todėl

bus ir tokiam pat judėjimo stovyje kaip dujų molekulės. Dėl šito judėjimo laikas nuo laiko vienur kitur ionai susidurs, vadinasi, tiek prisiartins vienas prie kito, kad tarp jų nebebus vandens molekulių. Tad tie ionai susijungs ir sudarys NaCl molekulę. Vadinasi, mes čia turime vienas prieš kitą atkreiptus procesus: NaCl molekulės disociaciją ir tos druskos ionų asociaciją. Tokios rūšies procesai visuomet veda prie pusiausvūros. Taigi ir čia mes turėsime pusiausvirą. Todėl paprastai elektrolitinė disociacija nebus visiška, o bus dalina ir grįžtama. Tikrai labai praskiestuose tirpaluose galima bus kalbėti apie visišką disociaciją, nes tokiuose tirpaluose šansų susidurti ionams bus labai maža ir todėl tik labai mažą druskos dalis pasiliks nedisociuota. Vadinasi, disociacijos laipsnis arba suskilusių druskos molekulių dalis labai praskiestuose tirpaluose mažai tesiskirs nuo vieneto.

Aprašyta čia elektrolitinė disociacija arba ionizacija turi vietos netik vandeny, bet ir kituose tirpintuvuose. Ji pasireiškia apamai juo smarkiau, juo didesnė tirpintuvo dielektrinė konstanta.

Reikia pasakyti, kad yra nemaža faktų, kurie verste verčia priimti tokią spontanine elektrolitų disociaciją tirpstant jiems. Jeigu mes tam tikram vandens tūry ištirpinsime 1 gr. molį neelektrolito, sakysime, cukraus, tai tas tirpalas charakterizuosis tam tikru osmotiniu spaudimu, kuriam, einant van't Hoffo praskiestų tirpalų osmotinė teorija, galioja dujų dėsniai, taip, kad  $P = CRT$  (čia  $P$  — osmotinis spaudimas, o  $C$  — cukraus koncentracija). Jeigu mes tam pačiam tūryje vandens ištirpinsime 1 gr. molį, sakysime, NaCl druskos, tai osmotinis spaudimas bus žymiai didesnis, beveik du syk didesnis, jeigu tirpalas pakankamai praskiestas. Vadinasi, elektrolitams osmotinio spaudimo lygtį reikia rašyti taip:  $P = iCRT$ . Šitoje lygtyje  $i$  yra van't Hoffo koeficientas, ir praskiestiems elektrolitų tirpalams tasai  $i$  gali būti lygus 2, 3, 4 ir t. t., apamai lygus skaičiui ionų, kurie sudaro 1 molekulę. Su šituo osmotinio spaudimo padidėjimu elektrolitų tirpaluose yra ankštai susiję garų spaudimo depresija, virimo temperatūros pakilimas, stingimo temperatūros depresija ir pan. Šitie dydžiai elektrolitams irgi žymiai didesni kaip neelektrolitams. Kadangi osmotinis tirpalų spaudimas ir kiti su juo susiję dydžiai nepareina nuo

medžiagos prigimties, o pareina tik nuo molekulių arba individuumų skaičiaus, tai padidintą elektrolitiniuose tirpaluose osmotinį spaudimą ir negalima kitaip išaiškinti kaip molekulės skilimu, t. y., susidarymu iš vieno individuumo didesnio skaičiaus individuumų.

Tegu elektrolito molekulei skylant iš tos molekulės susidaro  $k$  ionų. Jeigu disociacijos laipsnis  $\alpha$ , tai pasiliks  $1 - \alpha$  nedisociuotų molekulių ir susidarys  $k\alpha$  ionų. Taigi iš viso vieton 1 molekulės bus

$$1 - \alpha + k\alpha = 1 + \alpha(k - 1).$$

Vadinasi, individuumų skaičius bus padidintas proporciijoje  $\frac{1 + \alpha(k - 1)}{1}$ . Tasai skaičius ir yra ne kas kita kaip van't Hoffo

koeficientas  $i$ . Taigi šitą skaičių  $i$  mes galime nustatyti suradę, sakysime, elektrolito molekulinį svorį  $M_0$  iš stingimo temperatūros depresijos ir žinodami tikrą jo molekulinį svorį  $M$ . Tad aišku, kad  $i = \frac{M}{M_0}$ . Jeigu mes paimsime 1 elektrolito gr. molį, tai tirpstant jis duos  $1 + \alpha(k - 1) = i$  individuumų ir mes tokiu būdu nustatysime vidutinį molekulinį svorį šitų individuumų  $M_0$ . Bet kadangi  $i \cdot M_0 = M$ , tai iš čia  $i = \frac{M}{M_0}$ .

Taip pat mes šitą koeficientą  $i$  galime surasti išmatavę Beckmano aparatu stingimo temperatūros depresiją  $\Delta T$  ir žinodami kokia turi būti depresija, jeigu nebūtų disociacijos. Jeigu mes nustatom depresiją  $\Delta T$  moliniam tirpalui, tai žinodami molinę depresiją  $\Delta T_0$ , kada mes turime neelektrolito tirpalą, mes surasime  $i$  kaipo santykį  $\frac{\Delta T}{\Delta T_0}$ . Yra dar ir kitų

termodinaminių būdų koeficientui  $i$  surasti. Mes pamatysime, kad šitą koeficientą galima surasti ir iš elektrolitų laidumo matavimų. Pasirodo, kad  $i$  surastas termodinaminiai ir iš laidumo matavimų yra tas pats dydis. Į tą faktą Arrhenius, elektrolitinės disociacijos teorijos autorius, ir pažūrėjo kaipo į vieną iš stipriausių argumentų tos teorijos naudai.

Taigi elektrolitų tirpaluose mes turime elektrolitiškai teigiamai ir neigiamai užtaisytas daleles arba ionus. Bet patys tirpalai yra elektriškai neitralūs, nes visuomet susidaro tiek pat

laisvų teigiamų ir neigiamų įlydžių. Paimsime du elektriškai neutralius tirpalus  $\text{CaCl}_2$  ir  $2\text{NaNO}_3$  ir sumaišysime juos. Mišinys irgi bus elektriškai neutralus. Sumaišius tuos tirpalus mes turėsime reakciją:  $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaCl}$ . Prileisime, kad Ca ionas turi tokį pat teigiamą įlydį kaip neigiamas įlydis 2 Cl ionų, bet kad teigiamas Ca iono įlydis yra didesnis kaip 2  $\text{NO}_3$  ionų neigiamas įlydis. Tad mišinyje molekulė  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  bus užtaisyta elektriškai teigiamai ir molekulė NaCl tais pačiais sumetimais bus užtaisyta elektriškai neigiamai. Analitinės chemijos metodais mes galime perskirti tirpalus  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ir NaCl. Perskyrę mes konstatuosime, kad tirpalai yra elektriškai neutralūs. Tai reiškia, kad visuomet elektrolito tirpale teigiamų įlydžių skaičius yra lygus neigiamų įlydžių skaičiui.

Užsiimsime dabar elektrolitų tirpalų laidumu. Įsivaizdin-  
kim sau dalelę masės  $m$ , slenkančią greitumu  $u$  išilgai  $x$  koordi-  
natos mechaninės jėgos  $X$  poveiky. Dalelės judėjimą trukdo  
tam tikra jėga, sakysime, trinimas. Jeigu dalelės greitumas  $u$   
nedidelis, tai galima prileisti, kad trukdanti judėjimą jėga yra  
proporcinga dalelės greiui  $u$ . Tokiomis sąlygomis mes turime  
šią judėjimo lygtį:

$$m \cdot \frac{du}{dt} = X - ku.$$

Integruojant šią lygtį ir atsižvelgiant į tai, kad  $u=0$ , kada  
 $t=0$ , mes gausime dalelės greiui tokią lygtį:

$$u = \frac{X}{k} (1 - e^{-\frac{kt}{m}}).$$

Stokes, sekdamas smulkių dalelių nuolatinio greitumu  
slenkimą skysčiuose, konstatavo, kad trukdanti dalelių judėjimą  
jėga gali būti išreikšta tokia formule:

$$6\pi r\eta u.$$

(čionai  $r$  reiškia sferinių dalelių stipiną, o  $\eta$  skysčio, kuriame  
slenka dalelės, klampumą). Taigi išeitų, kad

$$6\pi r\eta u = ku \text{ arba } k = 6\pi r\eta.$$

Bet  $k$  yra trukdanti jėga, kada dalelės greitis yra lygus vienetui. Kadangi vandens klampumas  $\eta = 0,012$  absoliutinių vienetų, o iono stipinas yra apie  $10^{-9}$  cm., tai

$$\frac{k}{m} = \frac{6\pi \cdot 10^{-9} \cdot 0,012}{m} = \text{apie } 10^{14} \cdot (m = 0,17 \cdot 10^{-23} \text{ H}^+ \text{ionui})$$

Tai reiškia, kad dydis  $1 - e^{-\frac{kt}{m}}$  labai greitai ir smarkiai auga su laiku ir artinasi prie vieneto. Taigi šitas dydis per labai trumpą laiką pasiekia vienetą ir tokiu būdu slenkanti dalelė labai greitai pasiekia nuolatinį greitumą  $u = \frac{X}{k}$ .

Paimsime dabar elektrolito tirpalą koncentracijos  $N$  molių 1 cm.<sup>3</sup>. Tegu to elektrolito molekulė disociuodama duoda 2 ionų, kiekvienas ionas valentingumo  $v$  ir tegu tų ionų greitis bus  $u$  ir  $v$ , kada potencialo gradientas yra 1 voltas. Tad esant potencialo gradientui  $\frac{dE}{dX}$  voltų, tų ionų greitis bus  $u \cdot \frac{dE}{dX}$  ir  $v \cdot \frac{dE}{dX}$ . Jeigu elektrolito tirpalo tarp elektrodų skerspjūvis  $A$  kvadr. cm. ir jeigu šitame tirpale  $\alpha$  dalis molekulių disociuota, tai potencialo gradiento  $\frac{dE}{dX}$  poveiky per šitą skerspjūvį iš viso pereina ionų  $\alpha \cdot N \cdot A(u + v) \frac{dE}{dX}$  ir kadangi kiekvienas gr. ionas neša su savimi elektros kiekį  $v F$ , tai per skerspjūvį  $A$  visas perėjęs elektros kiekis yra  $\alpha \cdot N \cdot A(u + v) v F \frac{dE}{dX}$ . Antra vertus, einant Ohmo dėsnio srovės stiprumas

$$i = \frac{E}{r} = E \cdot L = A \sigma \frac{dE}{dX}.$$

Cia  $L$  reiškia tirpalo laidumą, o  $\sigma$  lyginamąjį arba specifinį elektrolito tirpalo laidumą (1 kub. cm. laidumą). Taigi sulygindami šitą Ohmo lygtį su viršum duota formule visam perėjusiam per skerspjūvį  $A$  elektros kiekiui, gauname tokią lygtį lyginamajam elektrolito tirpalo laidumui:

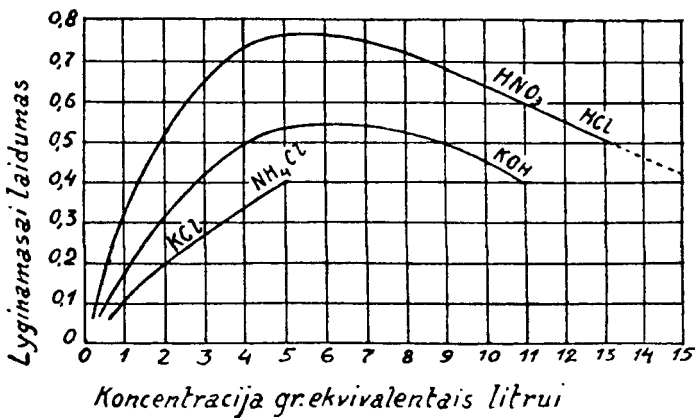
$$\sigma = \alpha \cdot N(u + v) v F.$$

Šita lygtis galioja bendrai visokiems elektrolitams, vistiek ar jie disociuodami duoda tik du ionu ar daugiau ir ar tie ionai to paties valentingumo, ar skirtingų valentingumų, nes visų teigiamų ionų elektros įlydis visuomet yra tas pats kaip visų neigiamų ionų įlydis. Pavyzdžiui, jeigu mes turime tirpalą  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , tai tirpale mes turime 2 trivalenčius Al kationus ir 3 dvivalenčius  $\text{SO}_4$  anionus. Vadinasi, iš viso mes turime 6 teigiamus valentingumus ir tiek pat neigiamų valentingumų, kitaip sakant 2 teigiamų Al kationų teigiamas įlydis yra toks pat kaip trijų  $\text{SO}_4$  anionų neigiamas įlydis.

Iš paskutinės lygties išeina  $\frac{\sigma}{N} = \alpha(u + v) \nu F$ . Tai yra molinio laidumo formulė, nes padalinus lyginamąjį laidumą į molių skaičių 1 kūb. cm. mes turėsime molinį laidumą. Jeigu mes šitą molinį laidumą padalinsime į valentingumo skaičių, tai gausime ekvivalentingą laidumą

$$\frac{\sigma}{\nu N} = \alpha(u + v) F.$$

Už vis geresni antros rūšies laidininkai yra neorganinių rūkščių, bazių ir druskų tirpalai. Paprastai tokių tirpalų lyginamasai laidumas, didinant koncentraciją, auga, pasiekia tam tikrą maksimumą, ir toliau didinant koncentraciją, sulygininti, pamažiau mažėja. 1 pieš. atvaizduoja šituos santykius. Čia

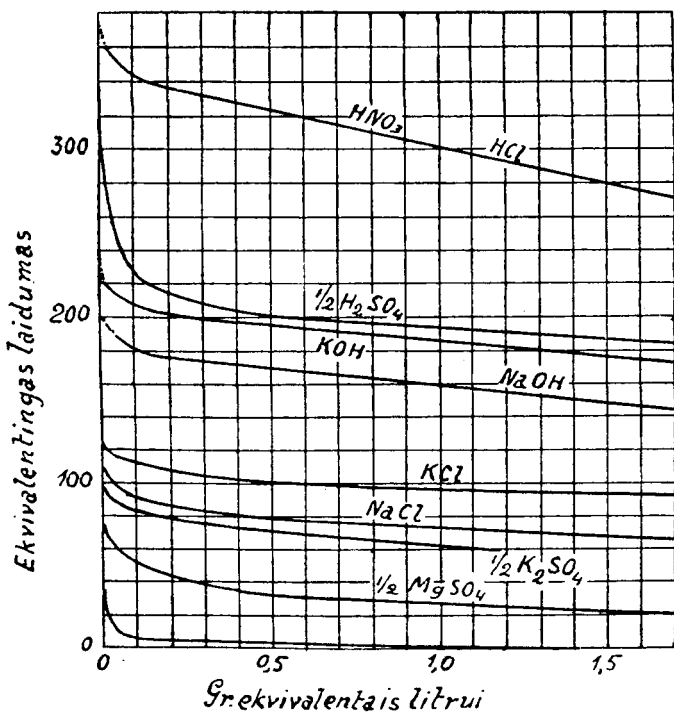


1 pieš.



abscisėmis atidėta tirpalo koncentracija gram-ekvivalentais litrui, o ordinatėmis — lyginamasai laidumas  $\sigma$ . Taigi mes matome, kad  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$  tirpalų lyginamasai laidumas stiprėjant koncentracijai pereina per maksimumą, tuo tarpu kaip, pavyzdžiui,  $\text{KCl}$  ir  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tirpalų lyginamasai laidumas stiprėjant koncentracijai tik auga, taip, kad  $\sigma$  tokių tirpalų atrodo koncentracijos tiesialinė funkcija. Gal ir druskos  $\text{KCl}$  ir  $\text{NH}_4\text{Cl}$  turi irgi laidumo maksimumą, bet tų druskų apribotas tirpingumas neleidžia šitą maksimumą pasiekti.

Kitaip atrodo ekvivalentingas arba molekulinis tų pačių elektrolitų laidumas. Tasai laidumas stiprėjant koncentracijai visuomet mažėja. Tai matyti iš diagramos 2 pieš. Čia irgi kon-



2 pieš.

centracija gr. ekvivalentais litrui atidėta abscisėmis, o ekvivalentingas laidumas atidėtas ordinatėmis. Mes čia matome, kad praskiedžiant tirpalus vis smarkiau ir smarkiau ekvivalentingas laidumas  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KCl}$  beveik tiesialiniai di-

dėja ir laidumo kreivė susikerta su ordinata koncentracijos 0, t. y. pasiekus begalinį praskiedimą.

1876-77 metais Kohlrausch'as atliko su savo bendradarbiais daugybę labai tikslių binarinių elektrolitų laidumo matavimų įvairiomis koncentracijomis ir įrodė, kad vis labiau ir labiau praskiedžiant tirpalą kiekvienam binariniam elektrolitui pasiekiamas toks dydis ekvivalentingam ar moliniam laidumui, kuris nebesikeičia praskiedžiant dar labiau. Vadinas, pasiekiamas nuolatinis dydis ekvivalentingam arba moliniam laidumui. Kohlrausch'as parodė, kad pasiekus tokį praskiedimo laipsnį elektrolito ekvivalentingą arba molinį laidumą galima išreikšti kaip sumą dviejų konstantų  $U$  ir  $V$ , kurias Kohlrausch'as pavadino ekvivalentingais arba moliniais kationo ir aniono laidumais. Taigi Kohlrausch'as įrodė bent binariniams elektrolitams, kad pasiekus pakankamą praskiedimą ekvivalentingas arba molinis binarinių elektrolitų laidumas yra adityvus dydis. Kadangi iš stingimo temperatūros depresijos matavimų išeina tokiems labai praskiestiems binarinių elektrolitų tirpalams van't Hoffo koeficientas  $i=2$ , tai aišku, kad pasiekus pakankamą praskiedimą binariniai elektrolitai yra visai disociuoti, kitaip sakant, tokiomis sąlygomis jų disociacijos laipsnis  $\alpha = 1$ . Teoretiniai kalbant, šitą visišką disociaciją galima priimti tiktai pasiekus begalinį praskiedimą, kitaip sakant, pasiekus koncentraciją 0 (kur 2 pieš. laidumo kreivės susikerta su ordinate 0). Šitokiomis sąlygomis ekvivalentingas laidumas žymimas ženklu  $\lambda_0$  ir tasai dydis išreiškiamas formule:  $\lambda_0 = U + V$ . Bet kadangi esant potencialo gradientui 1 voltas kationo ir aniono laidumas (gr. ekvivalento laidumas) yra lygus tų ionų absoliutiniam greičiui, padauginus į elektros kiekį  $F$ , kurį neša tas ionas, kitaip sakant, kadangi  $U = uF$  ir  $V = vF$ , tai

$$\lambda_0 = U + V = (u + v) F.$$

Antra vertus, Kohlrausch'o nustatytas adityvumo dėsnis galioja visokiems praskiedimams, pavyzdžiui, tokiam tirpalui, kada 1 kūb. cm. turime 1 gr. ekvivalentą elektrolito. Tokiomis sąlygomis pažymėję ekvivalentingą laidumą ženklu  $\lambda$ , mes tą laidumą išreiškiame tokia lygtimi:  $\lambda = \alpha (u + v) F$ , jeigu  $\alpha$  reiškia disociuotų molekulių dalį. Taigi išeina, kad disociacijos laipsnis (disociuota molekulės dalis)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\alpha(u + v) F}{(u + v) F}$$

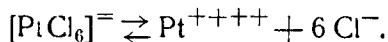
(žiūr. dėl disociacijos laipsnio  $\alpha$  prof. V. Čepinskis, Magnetizmas ir elektra, puslap. 210—213).

Šito disociacijos laipsnio  $\alpha$  žvilgsniu reiškiasi didelis skirtumas tarp neorganinių rūkščių, bazių ir druskų ir organinių rūkščių ir bazių. Esant tam pačiam praskiedimo laipsniui pirmųjų disociacijos laipsnis yra žymiai didesnis kaip antrųjų. Be to, organiniams elektrolitams, sakysime, acto rūkščiai, negalima praskiedžiant tirpalą vis labiau ir labiau pasiekti nuolatinį didį ekvivalentingam laidumui. Vadinasi, negalima pasiekti visiškos disociacijos tokių elektrolitų net ir tada, kada jų tirpalai tiek praskiesti, kad jų laidumo nebegalima atskirti nuo tyro vandens laidumo. Todėl kalbama apie stipriuosius ir silpnuosius elektrolitus išeinant iš elektrolitinės disociacijos teorijos autoriaus Arrhenius'o nuomonės, kad elektrolito molekulės tirpale būna dviejų rūšių: aktingos ir neaktingos, ir kad disociuoja aktingos molekulės. Tad tos pačios koncentracijos stipraus elektrolito tirpale yra žymiai daugiau aktingų molekulių kaip silpno elektrolito tirpale. Pabrėšime čia dar vieną labai svarbų esminį skirtumą tarp stipriųjų ir silpnųjų elektrolitų.

Veikiančiųjų masių dėsnis galima taikinti tik silpnųjų elektrolitų tirpalams. Stipriųjų elektrolitų tirpalams tasai dėsnis negalioja, vadinasi, stiprieji elektrolitai neturi disociacijos arba ionizacijos konstantos. Šitas faktas žinomas kaip stipriųjų elektrolitų anomalija ir tai anomalijai išaiškinti prisiejo sukurti termodinaminiai pagrįstą stipriųjų elektrolitų visiškos disociacijos teoriją. Šitie dalykai mano smulkiau išdėstyti cheminės pusiausviros moksle, § 4, puslap. 78—85, § 9, puslap. 263—326 ir § 10, puslap. 327—360.

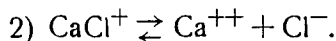
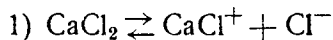
Kadangi nevisuomet galima pasakyti, kokie iš esamų tirpale jonų dalyvauja elektros perkėlime ir kokie išlydinami ant elektrodų, tai iš laidumo matavimų nevisuomet galima surasti disociacijos laipsnis  $\alpha$ . Pavyzdžiui, elektrolizuodamas  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  tirpalą Hittorf'as pastebėjo, kad Pt išsilydina ant anodo, o Kohlrausch'as elektrolizuodamas tą patį tirpalą konstatavo, kad vartojant stipresnes sroves Pt išsilydina ant

katodo. Elektrolitinę šitos druskos disociaciją mes galime išreikšti dviem laipsniais:



Vadinasi, čia Pt yra kompleksinio aniono dalis ir todėl elektrolizuojant silpnomis srovėmis Pt slenka anodo link. Bet tasai kompleksinis anionas irgi disociuoja, todėl tirpale yra ir 4-valenčių Pt kationų. Bet kadangi jų mažai, tai reikalinga stipresnė srovė jiems ant katodo išlydinti. Vadinasi, tokiame tirpale mes turime dviejų rūšių kationus ir dviejų rūšių anionus ir kadangi mes čia iš druskos formulės negalime pasakyti, kiek disociuojant susidaro ionų tos ar kitos rūšies, tai negalime iš laidumo matavimų surasti disociacijos laipsnį  $\alpha$ .

Tas pats reikia pasakyti apie disociaciją tokių druskų, kaip, sakysime,  $\text{CaCl}_2$ . Šita druska irgi disociuoja dviem laipsniais:



Ir čia iš formulės mes nematome kiek susidaro disociuojant kationų  $\text{CaCl}^+$  ir  $\text{Ca}^{++}$  ir, vadinasi, nematome iš formulės kiek tam tikros koncentracijos tirpale yra kationų  $\text{CaCl}^+$  ir  $\text{Ca}^{++}$  ir anionų  $\text{Cl}^-$ . Galop reikia turėti galvoj, kad elektros perkėlime visų pirma dalyvauja greitesni ionai, o išlydinami ant elektrodo mažesnio potencialo ionai. Taigi, nustatant įvairiais metodais disociacijos laipsnį, šituos sunkumus reikia turėti galvoje.

Labai svarbus klausimas turėti tikslūs santykius tarp ekvivalentingo arba molinio laidumo ir koncentracijos, kitaip sakant, išreikšti tam tikrą lygtimi 2 pieš. laidumo kreives. Pakankamai praskiestiems tirpalams binarinių elektrolitų bent iki 0,01 M tirpalų Kohlrausch'as duoda tokią empirinę lygtį ekvivalentingo laidumo kaip koncentracijos funkcijos:

$$\lambda = \lambda_0 - a \sqrt{C_1}$$

Cia  $a$  reiškia tam tikrą konstantą, surandamą iš laidumo matavimų ir  $C_1$  — tirpalo ioninę koncentraciją. Reikia pasakyti,

kad šita Kohlrausch'o empirinė lygtis gauta dedukcijos keliu Debye ir Hückel'io, naujosios elektrolitų disociacijos teorijos autorių (visiškos disociacijos teorija). Debye neignorudamas elektrostatinės traukos jėgų, kurios pasireiškia tarp ionų net ir labai praskiestuose tirpaluose, kaip tai daro Arrheniu's, pasirėmęs statistinės mechanikos metodais nustato ionui tam tikrą potencialą tirpale ir išeidamas iš šito potencialo duoda formulę kaip iono aktingumui taip ir jo dalyvavimui elektros perkėlime ir prieina prie Kohlrausch'o lygties.

Tirpalo laidumas pareina nuo ionų skaičiaus tūrio vienetė ir nuo ionų greitumo. Bet ionai savo judėjime susiduria su pasipriešinimu, su trukdančia tą judėjimą jėga, kuri visų pirma pareina nuo tirpalo klampumo, o tasai klampumas paprastai bus juo didesnis, juo didesnė tirpalo koncentracija. Kadangi ionų skaičius tūrio vienetė pareina nuo disociacijos laipsnio, o jų greitumas nuo medio klampumo, tai visų pirma ir tenka pažiūrėti, kokios įtakos į laidumą turi šitie du veiksniai.

Diferencijuojame ekvivalentingo laidumo lygtį:

$$\lambda = \alpha (u + v) F$$

ir gauname padalinę diferencialą į dN:

$$\frac{d\lambda}{dN} = \left\{ \alpha \frac{d(u+v)}{dN} + (u+v) \frac{d\alpha}{dN} \right\} F.$$

Kadangi  $\lambda$  mažėja didėjant koncentracijai ir atbulai, tai  $\frac{d\lambda}{dN} < 0$  (vadinasi, neigiamas dydis). Tai reiškia, kad diferencinės lygties dešinės pusės arba abudu nariai neigiami arba vienas iš jų neigiamas.

Praskiestiems tirpalams Kohlrausch'as konstatavo, kad kylant temperatūrai varža mažėja tuo pačiu tempu kaip klampumas, kitaip sakant, kad tokiomis sąlygomis varžos temperatūrinis koeficientas ir klampumo temperatūrinis koeficientas yra tas pats dydis. Iš čia reikėjo padaryti išvadą, kad be galo praskiestiems tirpalams, kada  $N=0$ :  $\frac{d}{dN} (u+v)=0$ . Vadinasi, ekvivalentingo arba molekulinio laidumo variacijos pakankamai praskiestuose tirpaluose pareina tik nuo  $\frac{d\alpha}{dN}$ .

Aplamai laidumas yra koncentracijos ir temperatūros funkcija, bet šita pareinamybė, yra itin paini. Galima ir taip pasakyti, kad laidumas yra skysčio klampumo funkcija, bet tasai klampumas pareina ir nuo koncentracijos ir nuo temperatūros. Kohlrausch'as jau seniai yra pareiškęs nuomonę, kad ionai dėl savo smarkaus poliaringumo pritraukia vandens, aplamai tirpintuvo, molekulės, taip, kad kiekvienas ionas, sakysime, vandens tirpaluose yra apsuptas vandens molekulių atmosfera. Ta atmosfera yra juo storesnė, juo labiau praskiestas tirpalas, taip, kad ionų efektingas stipinas didėja didėjant praskiedimui ir todėl jų greitumas didėjant praskiedimui mažėja. Tokiu būdu išeina, kad  $\frac{d}{dN} (u+v) > 0$  praskiestiems tirpalams. Bet

tada  $\frac{d\alpha}{dN}$  turi būti mažesnis už 0. Tai reiškia, kad didėjant praskiedimui, kitaip sakant, mažėjant koncentracijai, didėja disociacijos laipsnis.

Reikia pasakyti, kad šiandien asociacija ionų su tirpintuvo molekulėmis arba ionų solvacija, kurią numatė Kohlrausch'as, yra beveik įrodytas dalykas. Apie šitą ionų solvaciją mums dar teks kalbėti.

Kaip jau pasakyta, ionų judėjimą per tirpintuvą trukdo skysčio klampumas. Tenka manyti, kad laidumo procesas pasireiškia ionų migracija per tirpalą išoriai pridėto potencialų skirtumo poveiky ir prieš trinimą iš pusės aplinkumos molekulių. Galima ir taip pasakyti, kad ionų judrumas pareina visų pirma nuo medio skystumo, per kurį tie ionai slenka. Kada keičiama tirpalo temperatūra ir koncentracija, tai aplamai žymiai keičiasi ir tirpalo skystumas (čia mes skystumą vartojame kaip dydį, atžagarinį klampumui). Paprasčiausias prileidimas, kurį galima šituo klausimu padaryti, tai proporcingumas tarp ionų judrumo ir tirpalo skystumo, taip, kad  $U=af$ ;  $V=bf$  ir  $U+V=(a+b)f$ . Čia  $f$  reiškia medio skystumą, o  $a$  ir  $b$  yra charakteringos ionams konstantos. Toksai paprastų linijinių santykių prileidimas kai kuriais atsitikimais patvirtintas bandymais. Taip Kohlrausch'as įrodė, kad labai praskiestuose vandens tirpaluose ekvivalentingas laidumas tikrai yra proporcingas tirpalo skystumui nuo  $0^{\circ}$  iki  $36^{\circ}$ . Kitais atsitikimais tokio paprasto linijinio santykio nėra. Tas pats Kohl-

rausch'as įrodė, kad kai kuriais atsitikimais temperatūrinis ionų judrumo arba ionų laidumo koeficientas  $\frac{1}{U} \cdot \frac{dU}{dT}$  praskiestiems tirpalams yra mažesnis kaip skystumo temperatūrinis koeficientas  $\frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dT}$ . Šitas skirtumas ypatingai didelis greičiausiems vandenilio ir hidroksilo ionams. Taip pat įrodyta, kad didinant nuolatine temperatūra druskos tirpalo klampumą, sakysime, pridėdant prie to tirpalo acto rūkšties arba kokio nors neelektrolito tirpalo, skystumas mažėja smarkiau kaip jo laidumas.

Johnston'as duoda tokią lygtį ekvivalentingam laidumui begaliniam praskiedimui:  $\lambda_0 = kf^a$   $k$  ir  $a$  — tam tikros konstantos. Johnston'as parodė, kad  $a$  neperdaug skiriasi nuo vieneto, paprastai tai yra trupmena, truputį mažesnė už vienetą. Šita konstanta  $a$  yra charakteringa kiekvienam ionui.

Iš to, kas čia pasakyta, aišku, kad skysčio klampumo įtaka laidumui yra ankštai susijusi su ionų didumu arba jų reliatyvėmis išmieromis. Klampumą galima pakeisti arba keičiant tirpalo koncentraciją, arba spaudimą, arba temperatūrą. Aišku, kad pakankamai padidėjus iono stipinui, jo greitumas darosi linijinė tirpalo skystumo funkcija, nes sunku manyti, kad ionų greitumas augtų smarkiau kaip tirpalo skystumas. Yra pakankamai davinių, įrodančių, kad didelių ionų laidumas ir tirpalo skystumas keičiasi proporcingai vienas antram. Bet mažesnių išmierų ionų greitumas keičiasi pamažiau kaip tirpalo skystumas ir juo pamažiau, juo mažesnis yra ionas ir juo didesnis to iono greitumas.

Yra abejonių dėl Stokeso dėsnio taikinimo tokiems mažiems kūneliams, kaip ionai. Millikanas savo tyrinėjimais, galima sakyti, įrodė, kad Stokeso dėsnis galioja tik tokioms sferinėms dalelėms, kurių stipinas ne mažesnis kaip  $10^{-6}$  cm., tuo tarpu ir didžiausių ionų stipinai yra žymiai mažesni.

Iš viso to išplaukia, kad eksperimentiniai ionų judrumui arba jų laidumui nustatyti skaičiai reikalingi yra pataisos dėl tirpalo klampumo. Kadangi disociacijos laipsnis nustatomas padalinus ekvivalentingą laidumą tam tikros koncentracijos tirpalo į ribos laidumą, tai tokiu būdu nustatytas disociacijos laipsnis reikalingas yra pataisos dėl klampumo. Mes galime

prie tos pataisos priėti šiuo būdu. Mes turime tokias dvi Kohlrausch'o lygtis ekvivalentingam laidumui prie tam tikros koncentracijos ir ribos laidumui (begaliniam praskiedimui):

$$\lambda = \alpha (u + v) F \quad \text{ir} \quad \lambda_0 = (u + v)_0 F$$

(sufiksas  $_0$  liečia begalinį praskiedimą). Iš tų lygčių išeina:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot \frac{(u + v)_0}{u + v}.$$

Bet jau mes anksčiau prileidome, kad ionų judrumas arba laidumas, bent pakankamai praskiestiems tirpalams, yra proporcingas tirpalo skystumui. Taigi mes turime tokį santykį:

$$\frac{(u + v)_0}{u + v} = \frac{f_0}{f} = \frac{\eta}{\eta_0},$$

nes tirpalo skystumas yra atvirkščiai proporcingas jo klampumui. Iš lygties dėl  $\alpha$  ir iš šito santykio mes gausime galop:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot \frac{\eta}{\eta_0}. \quad \text{Tai yra pataisytas disociacijos laipsnis. Čia } \eta, \text{ kaip}$$

ir anksčiau, reiškia tam tikros koncentracijos tirpalo klampumo koeficientą, o  $\eta_0$  reiškia begalo praskiesto tirpalo arba tyraus tirpintuvo klampumo koeficientą. Reikia vienok pasakyti, kad šita formulė nėra pakankamai tiksli. Tikslesnę formulę duoda

Washburn'as:  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right)^k$ . Čia  $k$  yra tam tikra konstanta,

kuri pareina tik nuo elektrolito. Šitas  $k$  mažai skiriasi nuo vieneto ir, be to, nelabai lengva šitą dydį nustatyti. Todėl praktikoje dažniausiai vartojama paprastesnė formulė. Aplamai, šita pataisa turi reikšmės tikslai stipresniems tirpalams, nes silpnesnių tirpalų klampumas labai mažai skiriasi nuo tirpintuvo klampumo.

Užsiimsime dabar temperatūros įtaka į ionų judrumą arba laidumą. Daugumoje atsitikimų kylant temperatūrai disociacijos laipsnis arba ionizacijos koeficientas  $\alpha$  mažėja, todėl, kad ionų transliatorinis judėjimas darosi žymiai greitesnis, vadinasi, šansai ionams susidurti didėja, kitaip sakant, kylant temperatūrai vis daugiau ir daugiau ionų jungiasi tarp savęs ir



sudaro molekules. Kadangi tirpalo laidumas pareina nuo ionų skaičiaus, tai kylant temperatūrai daugumoje atsitikimų laidumas turėtų mažėti. Antra vertus, ekvivalentingas laidumas be galo praskiestų tirpalų visuomet didėja kylant temperatūrai, nes mažėja klampumas ir todėl ionų greitumas auga. Taigi temperatūros įtaka ekvivalentingam laidumui pareina nuo dviejų priešingai vienas antram veikiančių veiksnių: nuo disociacijos laipsnio sumažėjimo ir nuo klampumo sumažėjimo ir todėl laidumo temperatūrinis koeficientas  $\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dT}$  būna ir teigiamas ir neigiamas priklausomybėje nuo to, kuris iš dviejų veiksnių turi didesnės įtakos: ionų skaičiaus sumažėjimas arba klampumo sumažėjimas.

Vandens tirpalams laidumo temperatūrinis koeficientas visuomet yra teigiamas bent arti nuo 18°C. Temperatūros — laidumo kreivės paprastai atrodo labai plokščiai ir jas galima išreikšti tokia binomine lygtimi:

$$\lambda_t = \lambda_{t_0} (1 + at).$$

t čia reiškia Celsio gradusus, o a yra temperatūrinis koeficientas. Dar tiksliau šitos laidumo — temperatūros kreivės išreiškiamos šia lygtimi:

$$\lambda_t = \lambda_{t_0} (1 + at + bt^2).$$

Cia kaip ir pirmoje lygtyje  $\lambda_t$  ir  $\lambda_{t_0}$  yra tirpalo ekvivalentingų laidumai temperatūrai  $t^\circ\text{C}$  ir  $0^\circ\text{C}$ . Koeficientas a yra teigiamas ir įvairiems elektrolitams svyruoja tarp 0,015 ir 0,026 (vadinasi pakilus temperatūrai 1° laidumas didėja nuo 1,5% iki 2,6%). Tai reiškia, kad elektrolito laidumas smarkiai pareina nuo temperatūros. Koeficientas b yra sulyginti labai mažas dydis ir būna kaip teigiamas, taip ir neigiamas. Aplamai, didėjant koeficientui a, didėja ir koeficientas b, pradedant mažu neigiamu skaičiumi neorganinių rūkščių tirpalams ir pereinant prie, sulyginti, žymaus teigiamo skaičiaus druskoms. Santykį tarp šitų dviejų konstantų galima apytikriai išreikšti tokia empirine formule:  $b = 0,0163(a - 0,0174)$ . Panaši lygtis galioja ir atskirų ionų laidumui priklausomybėje nuo temperatūros.

Neigiamos vertės  $b$  pasireiškia tik rūkščių tirpaluose, kurioms visoms yra bendras kationas  $H^+$ . Ten mes turime  $a = +0,0154$  ir  $b = -0,000033$ . Teigiamos vertės  $b$  charakteringos šarmams, kurie turi bendrą anioną  $OH^-$ . Šitam anionui  $a = +0,0179$ , o  $b = +0,000008$ . Už vis didesni koeficientai  $a$  ir  $b$  charakteringi lyčio ionui:  $a = +0,0261$  ir  $b = +0,000155$ .

Kadangi bendroje lygtyje, kuri suriša konstantas  $a$  ir  $b$ , koeficientai labai mažai skiriasi vienas nuo kito, tai santykis tarp tų konstantų su šiek tiek mažesniu tikslumu galima išreikšti tokia lygtimi:

$$b = 0,0177(a - 0,0177).$$

Jeigu naudotis šita lygtimi dėl konstantų, tai visų druskų tirpalų laidumas temperatūra  $-39^{\circ}C$  darosi lygus 0.

Antra vertus, vandens klampumo koeficientą, kaip temperatūros funkciją, galima išreikšti tokia empirine lygtimi:

$$\eta = 2,989(t + 38,5)^{-1,4}$$

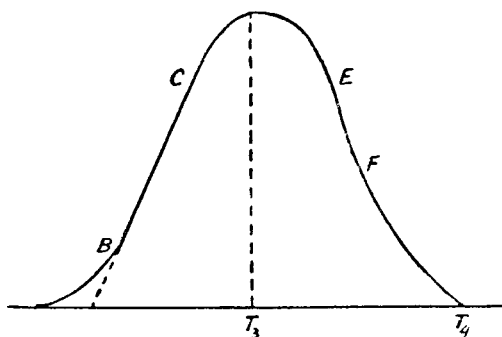
Iš šitos lygties seka, kad temperatūra  $-39^{\circ}$  vanduo visai nustoja savo skystumo. Tad būtų visiškai suprantama, kad temperatūra  $-39^{\circ}C$  tirpalas nustoja savo laidumo. Bet kiti tyrinėtojai reiškia didelių abejonių dėl buvimo tokios griežtai apibrėžtos kritinės temperatūros laidumui. Jie mano, kad ir žemesnėmis temperatūromis kaip  $-39^{\circ}C$  elektrolitiniai tirpalai pasižymi dar šiokiu tokiu laidumu.

Stebėtinai sutapimas konstantų laidumo ir skystumo lygtyse priklausomybėje nuo temperatūros rodo, kad netik laidumas ir skystumas labai praskiestų tirpalų pasiekia vertę 0 ta pačia ribos temperatūra, bet kad laidumo ir skystumo variacija su temperatūra gali būti išreikšta ta pačia formule ir atvaizduota ta pačia kreive. Bet išimtį sudaro tas faktas, kad rūkščių ir rūkščių druskų vandens tirpalų laidumo temperatūrinis koeficientas yra visuomet mažesnis kaip vandens klampumo temperatūrinis koeficientas.

Tuomet kaip žemomis temperatūromis laidumo temperatūrinis koeficientas visų pirma pareina nuo ionų judrumo pasikeitimų, aukštesnėmis temperatūromis turi vyraujančios

reikšmės disociacijos laipsnio variacija su temperatūra. Manoma, kad ir aukštų temperatūrų srityje yra toki ribos temperatūra, kuria laidumas vėl darosi lygus 0, todėl kad visai išnyksta disociacija. Bet vandens tirpalų srityje toks dalykas konstatuotas tik vario sulfato tirpalams. Daugumai vandens tirpalų šita ribos temperatūra yra žymiai aukštesnė kaip jų virimo temperatūra ir todėl tos ribos temperatūros pasiekti negalima. Bet yra pakankamai faktų, įrodančių tokios ribos temperatūros buvimą elektrolitų ne vandens tirpaluose.

Bousfield'as ir Lowry išreiškia temperatūros įtaką į elektrolitinių tirpalų laidumą grafiškai pagalba kreivės, kurią atvaizduoja 3 pieš.. Temperatūra atidedama abscisėmis, o lai-



3 pieš.

dumas ordinatėmis. Sakysime tam tikra temperatūra  $T_3$ , kuri pareina nuo tirpinio ir tirpintuvo prigimtės, lygiai kaip nuo tirpalo koncentracijos, laidumas pasiekia maksimumą. Krintant temperatūrai laidumas mažėja ir itin žymus laidumo kreivės intervalas BC apytikriai seka linijinį dėsnį. Laidumo linija darosi įdubusi iš atžvilgio į temperatūros ašį arti nuo C ir išgaubta arti nuo B. Šita kreivės dalis išreiškia daugumos vandens tirpalų laidumus: rūkščių laidumą atvaizduoja įdubusi kreivės dalis, o druskų išgaubta.

Virš maksimum taško klampumas mažėja, bet šito veiksnio įtaka daugiau kaip nusveriamą disociacijos laipsnio mažėjimu virš maksimum taško ir todėl kreivės dalis EF krinta

gan stačiai žemyn, perkirsdama temperatūrų ašį taške  $T_4$ . Šitas taškas ir yra viršutinė ribos temperatūra, kuria tirpalo laidumas darosi lygus 0.

Atsižvelgiant į ionų hydraciją arba aplamai solvaciją kiekvienas ionas neša su savimi tirpintuvo atmosferą. Tos atmosferos išmieros pareina nuo ionų prigimties. Todėl tirpalo elektrolitinė varža iš esmės yra trinimas tarp tirpintuvo molekulių, kuris veikia ionus. Tasai trinimas pareina nuo ionų atmosferos dimensijų, būtent didėja, kada ta ionų atmosfera darosi didesnė.

Išeinant iš ionų hydracijos teorijos visai suprantama, kad atsitikimų daugumoje elektrolitinė varža keičiasi su temperatūra taip, kaip keičiasi vandens klampumas. Kada ionas sulyginti turi storą atmosferą, tai jis slenka labai lėtai. Tokio iono judėjimui priešinasi tik vandens trinimas į vandenį ir todėl tokiu atveju elektrolitinės varžos temperatūrinis koeficientas yra tas pats kaip ir vandens klampumo temperatūrinis koeficientas, savimi suprantama tol, kol iono atmosferos storumas nesikeičia keičiantis temperatūrai. Jeigu gi kylant temperatūrai atmosferos storumas mažėja, tai elektrolaidumo temperatūrinis koeficientas gali pasidaryti didesnis kaip vandens skystumo temperatūrinis koeficientas. Paprastai juo didesnė iono hydratacija, juo didesnis būna laidumo temperatūrinis koeficientas ir tie ionai, kurie pasižymi tuo pačiu hydratacijos laipsniu turi ir tokius pat laidumo temperatūrinius koeficientus.

Atsitikimų daugumoje visokie kompleksai, tame skaičiuje ir ionų asociacijos su tirpintuvo molekulėmis, skyla aukštesnėmis temperatūromis. Todėl paprastai smarkiai hydruotų druskų laidumas smarkiau didėja su temperatūra kaip silpnai hydruotų medžiagų laidumas. Eksperimentas patvirtina šitą išvadą, išėmus tik kalio ferricianidą ir amonio chromatą.

Iš viso to išeina, kad bent dalinai elektrolitinė varža pareina nuo mechaniško trinimo tarp iono arba jo atmosferos ir tarp tirpintuvo.

Visa tai, kas čia pasakyta apie koncentracijos ir temperatūros įtaką elektrolitų tirpalų vandeny laidumui, galima pakartoti aplamai ir apie elektrolitų laidumą ištirpintų kituose tirpintuvuose, kaip, pavyzdžiui, alkoholiai, acetonas, pyridinas

ir skysti amoniakas ir  $\text{SO}_2$ . Bet yra ir išimčių. Pavyzdžiui, kai kuriuose iš tirpintuvų elektrolitinė disociacija yra didesnė kaip vandeny, nepaisant to, kad tų tirpintuvų dielektrinė konstanta yra mažesnė kaip vandens dielektrinė konstanta. Antra vertus, visuose be išimties ne vandens tirpintuvuose negalima praskiedimu pasiekti nuolatinio ekvivalentingam laidumui dydžio, kitaip sakant negalima pasiekti visiškos disociacijos.

Prie šito reikia dar pridurti, kad neorganiniams elektrolitams ne vandens tirpintuvuose klampumo pasikeitimas su koncentracija yra žymiai didesnis kaip tiems patiems elektrolitams vandens tirpaluose. Ionų greitumas ne vandens tirpaluose keičiasi žymiai mažiau kaip tirpalų skystumas. Šiaip jau aukštomis koncentracijomis, pridėjus tokio neelektrolito, kuris sudaro klampumo variaciją, ekvivalentingas laidumas keičiasi ta pačia prasme kaip ir skystumas. Bet visgi ekvivalentingo laidumo pasikeitimas yra mažesnis kaip skystumo pasikeitimas. Juo mažesnės pridėto neelektrolito molekulės ir juo didesni elektrolito ionai, juo labiau ekvivalentingas laidumas keičiasi tiesioginiai proporcingai tirpalo skystumo pasikeitimui.

Kaip jau pasakyta, ne vandens tirpaluose visiška elektrolito disociacija nepasiekiamą. Taigi iš laidumo matavimų negalima spręsti apie vandens tirpalų disociacijos laipsnį. Bet Waldenas, kuris kartu su Centnerschwer'u ir kitais bendradarbiais plačiai ištyrė elektrolitų laidumą ne vandens tirpintuvuose, nustatė, kad tarp ekvivalentingo laidumo begaliniam praskiedimui ir tirpintuvo klampumo koeficiento veikia šis santykis:

$$\lambda_0 \cdot \eta = \text{konstant.}$$

Šitas santykis žinomas kaipo Waldeno taisyklė ir galioja visiems tirpintuvams. Taigi suradus dydį  $\lambda_0 \cdot \eta$ , sakysime vandens tirpalui begalinio praskiedimo, toks pat dydis gali būti to paties elektrolito tirpalui, sakysime alkoholy arba pyridine irgi begaliniam praskiedimui. Todėl žinant alkoholio arba pyridino klampumo koeficientą galima surasti ekvivalentingas laidumas tuose tirpintuvuose begaliniam praskiedimui ir todėl galima, išmatavus laidumą didesnėmis koncentracijomis, apskaičiuoti ir disociacijos laipsnis. Reikia vienok pasakyti, kad šitas santykis galioja tokioms druskoms, kurios duoda didelius

ionus, kitaip sakant tokius ionus, kurie dėl savo didumo nebūna rotacijos judėjime. Jeigu tokiems ionams galioja santykis  $\lambda_0 \eta = \text{konstant}$ . tas pats visokiems tirpintuvams, tai galioja ir santykis  $U_{0\eta} = \text{konstant}$ , ir  $V_{0\eta} = \text{konstant}$ . Šituos dydžius vandeniui visuomet galima surasti. O kadangi kitiems tirpintuvams tie dydžiai bus tokie pat ir tų kitų tirpintuvų klampumo koeficientai  $\eta$  žinomi (arba gali būti nustatyti), tai tokiu būdu galima apskaičiuoti kationų ir anionų judrumus arba laidumas  $U_0$  ir  $V_0$  kitiems tirpintuvams. Šita Waldeno taisyklė bent apytikriai patvirtinta Ulicheo bandymais.

Užsiimsime dabar metodais išmatuoti elektrolitinę varžą. Wheatstone'o tilto schema, aprašyta Magnetizmo ir Elektros kurse metalų varžai matuoti, elektrolitų tirpalams netinka, todėl, kad einant kad ir silpnai nuolatinei srovei per elektrolitą elektrodai poliarizuojasi (apie poliarizaciją žiūr. daugiau § 8) ir poliarizacijos elektrovaromoji jėga veikia prieš pridėtą išorinį elektrovaromąją jėgą, taip, kad šiuo atveju Ohmo dėsnis išreiškiamas tokia lygtimi:

$$i = \frac{E_i - E_p}{r} \quad \text{ir iš čia} \quad r = \frac{E_i - E_p}{i}.$$

Kada išorinė pridėta elektrovaromoji jėga labai maža, tai santykis  $\frac{E_i - E_p}{i}$  gali pasidaryti labai didelis ir todėl tokiu būdu išeis daug didesnė varža, negu tikra varža.

Kad sumažinti kiek galima labiau poliarizacijos apsireiškimus, elektrolito tirpalų varža matuojama su kintamosios srovės pagalba, naudojantis Wheatstone'o tilto schema, kurioje galvanometro vietą užima telefonas. Šitas metodas vartojamas dažniausiai, todėl apie įvairius metodus, kurie tam pačiam tikslui vartoja nuolatinę srovę, mes čia nekalbėsime, ypač kad tie kiti metodai yra daug painesni.

Kada elektrolito tirpalą veikia kintamoji elektrovaromoji jėga, pridėta prie dviejų elektrodų, įmerkėtų į šitą tirpalą, tai einant Kohlrausch'u mes turime tokius santykius tarp elektrovaromosios jėgos  $E_0$ , srovės  $i$ , varžos  $R$  ir poliarizacijos  $P$ :

$$E_0 \sin pt = Ri + P \int idt.$$

Čia  $E_0$  reiškia kintamosios elektrovaromosios jėgos maksimumą, o  $t = \frac{2\pi}{p}$  reiškia kintamosios srovės periodą.

Diferenciuodami šitą lygtį gauname:

$$E_0 p \cos pt = R \frac{di}{dt} + Pi,$$

$$\text{iš kur seka} \quad i = \frac{E_0}{R \left(1 + \frac{P^2}{p^2 R^2}\right)^{1/2}} \sin (pt + \vartheta).$$

Čia  $\tan \vartheta = \frac{P}{pR}$  ir efektinga elektrolito tirpalo varža

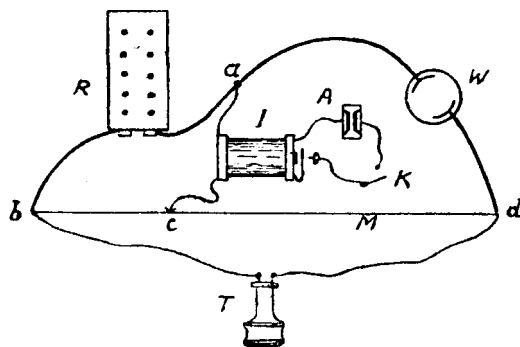
$R \left(1 + \frac{P^2}{p^2 R^2}\right)^{1/2}$ . Todėl srovės fazė ir išoriai pridėtos elektrovaromosios jėgos fazė nesutampa. Bet jeigu  $P$  yra mažas dydis sulyginti su  $pR$ , tai galima laikyti  $\vartheta = 0$  ir efektyvę varžą lygią  $R$  ir tada srovė

$$i = \frac{E_0}{R} \sin pt.$$

Vadinasi, tokiomis sąlygomis efektyvi elektrolito varža virsta tikra varža ir todėl galima tą varžą išmatuoti Wheatstone'o tilto metodu, kaip matuojama metalų varža. Vadinasi, elektros kiekis, kuris eina per elektrolitą, turi būti mažas ir elektrodų paviršius didelis, kad poliarizacija būtų kiek galima mažesnė. Be to, šita poliarizacija bus juo mažesnė, juo didesnis kintamosios srovės dažnumas. Poliarizacijos efektai pareina nuo srovės dažnumo  $p$  ir prie tam tikro dažnumo  $p$  jie keičiasi su  $\frac{P}{R}$ , taip kad juo didesnis dažnumas, juo mažesni šitie poliarizacijos efektai net ir tais atvejais, kada pridėta išoriai elektrovaromoji jėga nėra harmoninga ir keičiasi tik jos kryptis. Svarbu tik, kad elektros kiekiai, kurie eina per elektrolitą bus tie patys keičiantis elektrovaromosios jėgos kryptį. Kohlrausch'as duoda tokią lygtį išorei pridėtai elektrovaros jėgai  $E$ , kada elektrolitinė celė poliarizuojama srovės  $i$ :

$$E = iR + P \int idt = iR + \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) \int idt.$$

Čionai  $R$  reiškia elektrolito tikrą varžą,  $P$  poliarizaciją ir  $C_1$  ir  $C_2$  elektrostatinis elektrodų talpumus, nes poliarizuoti elektrodai veikia kaip kondensatoriai. Iš šitos Kohlrausch'o lygties išeina, kad  $P$  yra atvirkščiai proporcingas elektrostatiniam elektrodų talpumui. Taigi poliarizacija  $P$  mažėja didėjant elektrodų paviršiams, ypatingai kada mes turime aukštą elektrolitinę varžą. Dažniausiai matuojant elektrolitinę varžą vartojami Pt elektrodai. Kad padidinus jų efektingą paviršių, jie rūpestingai platinuojami.



4 pieš.

4 pieš. atvaizduoja Wheatstone'o tilto schemą elektrolitų tirpalų varžai matuoti. Mes čia turime ploną platinos iridio vielą  $bd$ , ištemptą ant škalos metro ilgio, padalintos milimetrais. Varžos magazinas  $R$  sudaro vieną schemos šaką. Tos varžos vienas galas prijungtas prie  $b$ , o antras galas prie mazgo  $a$ . Kitą šaką sudaro elektrolitinė celė  $W$ . Tos celės vienas elektrodas prijungtas prie mazgo  $a$ , o antras prie vielos taško  $d$ . Patį tiltą  $ac$  sudaro antrinė Rumkorfo induktoriaus  $J$  špūlė. Pirminės tos induktoriaus špūlės galai per platinos pertraukėją ir komutatorių  $K$  prijungti prie akumuliatoriaus  $A$ . Telefonas  $T$  prijungtas prie vielos galų  $bd$ .



Kadangi čia naudojamosi kintamąja srove, tai galvanometras pakeičiamas telefonu. Pagrindinė Wheatstone'o schemos sąlyga yra  $bc.W = cd.R$ . Ratas  $bRaWdb$  yra šuntas ir todėl Wheatstone'o schema turės maksimum jautrumo tada, kada tas šuntas bus prijungtas prie aparato mažiausios varžos. Vadinasi, jeigu batarėjos arba kintamosios srovės generatoriaus varža yra mažesnė kaip galvanometro arba telefono varža, tai batarėją arba kintamosios srovės generatorių reikia prijungti prie vielos  $bd$  galų, o galvanometrą arba telefoną reikia įjungti į tiltą  $ac$ . Jeigu gi galvanometro arba telefono varža yra mažesnė kaip batarėjos arba alternatoriaus varža, tai galvanometras arba telefonas prijungiami prie vielos  $bd$  galų, o į tiltą įjungiama batarėja arba alternatorius. Dažniausia matuojant elektrolitinę varžą ir vartojant kintamąją srovę telefonas  $T$  prijungiamas prie vielos  $bd$  galų, o į tiltą  $ac$  įjungiama antrinė Rumkorfo induktoriaus špūlė, nes tos špūlės varža žymiai didesnė kaip telefono varža.

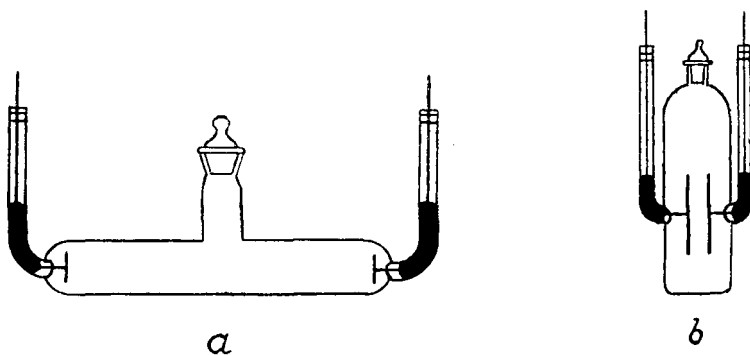
Patsai elektrolitinės varžos matavimas atliekamas taip. Nustčius varžos magazine tam tikrą varžą  $R$ , įjungus induktorių  $J$  ir pridėjus prie ausies telefoną  $T$  (patariama kitą ausį užkišti kamščiu ir prijungti telefoną ilgesnėmis vielomis, kad jis būtų toliau nuo aparato), keičiama šliaužiamojo kontakto vieta tol, kol telefone išnyks tonas. Bet tokią padėtį pasiekti dėl įvairių priežasčių labai sunku. Šita padėtis vadinasi nuline padėtimi. Todėl praktikoje nustatoma telefone tono minimumas. Šiam tikslumui atsiekti silpniausias percepuojamas ausies tonas sugaunamas stumdant šliaužiamąjį kontaktą  $c$  pirmyn ir paskum atgal ir iš skaičių, aitinkančių tas dvi padėtis, imama aritmetinis vidutinis dydis. Tai ir bus minimumo tono padėtis arba nulinė padėtis. Iš pagrindinės Wheatstone'o schemos lygties  $bc.W = cd.R$  seka  $W = R \frac{cd}{bc}$ . Santykis vielos  $bd$  atkarpų  $cd$  ir  $bc$  varžų yra lygus santykiui tų atkarpų ilgių, jeigu tik vielos skerspiūvis per visą jo ilgį yra tas pats.

Tikslesnius rezultatus Wheatstone'o schema duoda tada, kada minimum padėtys išeina netoli nuo vielos  $bd$  vidurio. Todėl iš pradžios varžos magazine imama koki nors varža  $R$  (tiktai kad ji nebūtų per didelė ar per maža sulyginti su matuojama elektrolito varža) ir surandama apytikri elektrolito

varža W. Dabar varžos magazine nustatoma varža maždaug šito didumo ir vėl surandama nulinė padėtis. Iš šitos antros nulinės padėties apskaitoma tiksliau elektrolito varža.

Šituo metodu sulygininti tikslūs rezultatai gaunami tik tuomet, kada vartojama silpna didelio dažnumo kintamoji srovė ir kada poliarizacijos efektai yra labai maži.

Yra didelė įvairenybė indų elektrolitų tirpalų varžai matuoti. Tie indai vadinasi varžos celėmis. 5 pieš. atvaizduoja



5 pieš.

du tokius indus. Indas a vartojamas tada, kada matuojamos mažos varžos, sakysime stipriųjų elektrolitų tirpalų, pusėtinai praskiestų. Elektrodoai visuomet gerai platinuotų platinos plokštelių arba diskų pavidale. Elektrodoų galai įlyditi į stiklo vamzdžius, kurie iš savo pusės įlydyti į varžos indo a galus. Į abudu stiklo vamzdžius įpilta gyvsidabrio, į tą gyvsidabrij įkišami vario vielos galai, taip kad galima būtų įjungti varžos indą į vieną Wheatstone'o tilto šaką. Pats varžos indas užkišamas gerai prišlifuotu stiklo kamščiu, kad apsaugoti elektrolito tirpalą nuo suteršimo ir sutrukdyti tirpalo garavimą (kad nepasikeistų, atliekant matavimus, tirpalo koncentracija).

5 b piešinys atvaizduoja varžos celę, kuri vartojama didelėms varžoms matuoti (silpniems elektrolitams arba stipriųjų elektrolitų labai praskiestiems tirpalams). Šita celė b skiriasi

nuo celės a tik tuom, kad joje atokumas tarp elektrodų nedidelis, dažnai nedidesnis už 1 cm..

Einant Ohmo dėsnio išmatuota elektrolito varža  $W = w \cdot \frac{l}{q}$ . Čia  $W$  reiškia išmatuotą Ohmais elektrolito varžą,  $w$  reiškia to paties elektrolito lyginamąją varžą,  $l$  reiškia atokumą tarp elektrodų cm. ir  $q$  — tirpalo sluoksnio tarp elektrodų skerspiūvis (kitaip sakant, elektrodo paviršių) kvadr. cm. Kadangi tiksliai išmatuoti  $l$  ir  $q$  sunku ir, be to, neapsimoka, todėl kad vartojant varžos celę šitie dydžiai keičiasi, tai santykis  $\frac{l}{q}$  nustatomas kiekvienai varžos celei su pagalba kokio nors standartinio elektrolito tirpalo. Šitas santykis  $\frac{l}{q}$  vadina si celės varžos talpumas. Dažniausiai kaip standartinis tirpalas vartojamas decinormalinis tirpalas KCl. Taigi varžos celė pripilama šito tirpalo ir matuojama varža, kaip jau aprašyta. Gaunama  $W_{\text{kcl}}$  ohmų, Tad mes turime:

$$W_{\text{kcl}} = w_{\text{kcl}} \cdot \frac{l}{q},$$

iš kur seka celės varžos talpumas

$$\frac{l}{q} = \frac{W_{\text{kcl}}}{w_{\text{kcl}}} = W_{\text{kcl}} \cdot l_{\text{kcl}}.$$

Čia  $w_{\text{kcl}}$  yra decinormalinio KCl tirpalo lyginamoji varža, o  $\frac{l}{w_{\text{kcl}}}$  yra lyginamasai to paties tirpalo laidumas  $l_{\text{kcl}}$ . Taigi suradus šito KCl tirpalo varžą vartojamoje varžos celėje ir padauginus šią varžą į lyginamąjį decinormalinio KCl tirpalo laidumą surasime celės varžos talpumą. Vartojant tą pačią varžos celę reikia laikas nuo laiko nurodytu čia būdu patikrinti jos varžos talpumą. Lyginamasai 0,1 N KCl laidumas yra 0,01119 mho (atvirkščias ohmo) temperatūra 18°C.

Ekvivalentingam arba moliniam elektrolito laidumui įvairiomis koncentracijomis surasti, matuojama to elektrolito tirpalo varža įvairiomis koncentracijomis pradedant, sakysime, to

elektrolito sočiu tirpalu ir praskiedžiant vis labiau ir labiau, kol nebus pasiektas maždaug pastovus dydis ekvivalentingam arba moliniam laidumui.

Išmatavus elektrolito varžą tam tikrai koncentracijai turime  $W = w \cdot \frac{1}{q}$ , iš čia  $w = W \frac{q}{l}$  arba  $\frac{1}{w} = l_v = \frac{l}{W} \cdot \frac{1}{q}$ . Taigi lyginamasai paimtos koncentracijos elektrolito tirpalo laidumas yra lygus atvirkščiam dydžiui išmatuotos elektrolito varžos, padauginus šitą dydį į celės varžos talpumą. O padauginus surastą tokiu būdu lyginamąją varžą į tūrį  $\text{cm}^3$ , kuriame ištirpintas elektrolito 1 gr. ekvivalentas arba 1 gr. molis, gausime ekvivalentingą arba molinį laidumą  $\lambda_v = l_v \cdot V$  (žiūr. anksčiau).

Kai dėl Kohlrausch'o metodo tikslumo, tai kiekvienu atsitikimu apie jį galima spręsti kaip seka. Tegu  $W'$  yra efektinga varža,  $A$  — kiekvieno elektrodo paviršius kvadr. cm. ir  $c$  — elektrostatinis talpumas, skaitant 1 kv. cm. elektrodo paviršiaus. Tad einant Kohlrausch'o poliarizacijos celės lygtimi, poliarizacija  $P = \frac{2}{Ac}$  ir todėl  $\frac{W' - W}{W} = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{A^2 c^2 p^2 W^2}$  (čia  $W$  reiškia tikrą varžą, dėl jos santykių su efektinga varža žiūr. anksčiau). Šitoje lygtyje  $p = 2\pi n$ , kur  $n$  reiškia kinamosios srovės dažnumą. Taigi

$$\frac{W' - W}{W} = \frac{1}{2\pi^2 A^2 c^2 n^2 W^2}.$$

Tegu mums reikia išmatuoti varžą  $W$  su tikslumu 0,1%. Tad  $\frac{W' - W}{W} = 0,001$ . Vadinasi, turi būti

$$\frac{1}{2\pi^2 A^2 c^2 n^2 W^2} < \frac{1}{1000}$$

Dažnai vartojamiems elektrodams, pavyzdžiui neplatinuotos platinos, vario, gyvsidabrio  $c$  apytikriai yra apie 10 mikrofardų, skaitant 1 kvadr. cm. paviršiaus (mikrofardas  $= 9 \cdot 10^5$  elektrostatinis vienetas). Atsižvelgiant į tai, iš duotos čia nelygės gausime tokią nelygybę:  $(nAW)^2 > 5 \cdot 10^{11}$  arba  $nAW > 7 \cdot 10^5$ . Taigi, kad pasiekti viršum nurodyto tikslumo

0,1%, žinant apytikriai varžą, reikia paimti elektrodus tokio paviršiaus  $A$  ir tokį kintamosios srovės dažnumą  $n$ , kad išeitų  $nAW > 7.10^5$ .

Kada vartojami platinuoti platinos elektrodai, tai nurodytas čia tikslumas lengviau pasiekiamas. Dalykas tas, kad platinuotų platinos elektrodų elektrostatinis talpumas yra 25—30 sykių didesnis kaip neplatinuotų platinos elektrodų talpumas ir todėl vartojant platinuotus platinos elektrodus  $nAW$  turi būti didesnis kaip 20000.

Kaip jau anksčiau pasakyta, kada dydis  $\frac{P}{R}$  yra žymus,

tai ir poliarizacijos efektai darosi žymūs. Kadangi  $P = \frac{1}{c}$ .

tai šitą poliarizacijos efektą galima kompensuoti įjungiant atitinkamą saviindukciją  $L$  į tą pačią Wheatstone'o tilto šaką, kurioje randasi varžos celė. Šituo atveju potencialų skirtumas pridėtas prie tos Wheatstone'o tilto šakos, kurioje randasi elektrolitinė celė ir saviindukcija, išreiškiamas tokia lygtimi:

$$E_0 \sin pt = Ri + \frac{1}{c} \int i dt + L \frac{di}{dt}.$$

Integruojant šitą lygtį, gauname:

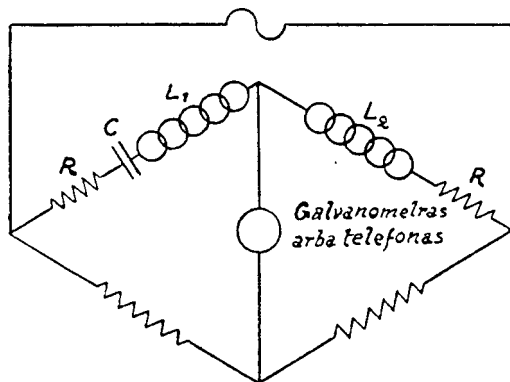
$$i = \frac{E_0}{R \left[ 1 + \frac{\left( \frac{1}{c} - Lp^2 \right)^2}{p^2 R^2} \right]^{1/2}} \sin (pt + \vartheta),$$

iš kur seka:  $\vartheta = \tan^{-1} \frac{\frac{1}{c} - Lp^2}{pR}$  (čia  $\frac{1}{c} = P$ ). Tai gi aišku,

kad saviindukcijos efektas yra atkreiptas prieš poliarizacijos efektą ir todėl galima parinkti saviindukciją  $L$  taip, kad  $\frac{1}{c} - Lp^2 = P - Lp^2$  būtų lygus 0. Tokiu atveju elektrolitinės celės elektrolastinis talpumas Wheatstone'o tilto šakoje bus kompensuotas saviindukcija ir žinant šitą saviindukciją  $L$  ir  $p$  galima apskaityti tikrą varžą  $R$  ir poliarizacijos talpumo efektą. Reikia vienok pasakyti, kad šituo atveju po-

liarizacijos elektrovaromoji jėga skirsis fazėje nuo srovės per  $90^\circ$ .

Elektrolitinės celės poliarizacijos talpumą galima išmatuoti pasinaudojus 6 piešinio atvaizduota schema ir atsižvelgiant į tai, kad elektrostatinis talpumas  $c = \frac{1}{Lp^2}$ , kur  $p = 2\pi n$ , o  $n$  — kintamosios srovės dažnumas.



6 pieš.

Šitoje schemoje elektrolitinė celė pažymėta varža  $R$  kartu su kondensatorium  $C$ , nes kiekviena elektrolitinė celė yra ekvivalentinga tam tikrai varžai plius tam tikras elektrostatinis talpumas. Toje pačioje šakoje (čia mes turime irgi Wheatstone'o tilto schemą) iš eilės įjungta saviindukcija  $L_1$ , kurią galima mažinti arba didinti. Antroje tilto šakoje randasi kita saviindukcija  $L_2$ , su kurios pagalba galima kompensuoti minimum saviindukciją kintamosios saviindukcijos  $L_1$ , kada elektrolitinės celės elektrodai sujungti stora viela, kitaip sakant, kada elektrolitinėj celėj padarytas kurcšliusas. Taigi iš pradžios kompensacija atliekama trumpai sujungus elektrolitinę celę. Paskum šita celė įjungiama ir kompensacija pasiekama keičiant saviindukciją  $L_1$  ir varžą  $R$  antroje tilto šakoje. Pasiekus nulinę padėtį mes turime lygtį:

$$c = \frac{1}{(L_1 - L'_1)p^2}.$$

Cia  $L_1 - L'_1$  yra skirtumas tarp saviindukcijos  $L_1$  be elektrolitinės celės (arba trumpai sujungus tą celę) ir su elektrolitine cele. Varžos ir saviindukcijos pakeitimai kompensuojant reikia daryti tuo pačiu laiku. Duota čia elektrostatinio talpumo lygtis galioja tik tada, kada tas talpumas nesikeičia per srovės ciklą. Jeigu tas talpumas keičiasi, tai srovės banga bus iškreipta ir kompensacija bus negalima.

Yra dar vienas veiksnys, į kurį reikia atkreipti dėmesio atliekant laidumo matavimus Kohlrausch'o metodu, kad gavus tikslesnius rezultatus. Tai yra poliarizacijos kondensatoriaus tekėjimas, kuris sudaro vadinamą likučių srovę. Dėl šito elektrolitinio kondensatoriaus arba poliarizacijos kondensatoriaus tekėjimo (kiaurumo)  $\frac{dE_p}{dt}$  nėra lygus dydžiui  $P \cdot \frac{dQ}{dt}$ . Čia  $E_p$  reiškia poliarizacijos elektrovaromąją jėgą,  $P$  — dydis, atvirkščias poliarizacijos celės elektrostatiniam talpumui ir  $Q$  kondensatoriaus elektros įlydis. Tokiu atsitikimu lygybė veikia tik tarp šių dydžių:

$$\frac{dE_p}{dt} = P \left( \frac{dQ}{dt} - \frac{dQ'}{dt} \right) = P (i - i_1).$$

Cia  $\frac{dQ'}{dt}$  yra įlydžio iš kondensatoriaus tekėjimo greitumas,  $i$  — poliarizuojanti celę srovė ir  $i_1$  likučių srovė. Galima priimti, kad tam tikrose ribose šita likučių srovė yra proporcinga dydžiui  $P$ . Tad šitie dydžiai surišti tokia diferencine lygtimi:

$$\frac{dE_p}{dt} + P E_p = P i_0 \sin pt.$$

Integruojant šią lygtį gaunama:

$$E_p = - \frac{P i_0}{p \left( 1 + \frac{P^2 b^2}{p^2} \right)^{1/2}} \cos(pt + \varphi) = - \frac{P' i_0}{p} \cos(pt + \varphi)$$

Taigi čia  $P'$  reiškia poliarizacijos dydį, kada kondensatorius teka, ir  $P$  — tą patį dydį, kada kondensatorius neteka (iš lyg-

$$\text{ties matyti, kad } P' = \frac{P}{\left(1 + \frac{P^2 b^2}{p^2}\right)^{1/2}} \text{ ir } \tan \varphi = \frac{Pb}{p}.$$

$\varphi$  yra fazių skirtumas tarp dydžių  $P$  esant kondensatoriaus tekėjimui ir nesant tekėjimo. Taigi kada nėra kondensatoriaus tekėjimo  $E_p = -\frac{P_{i_0}}{p} \cos pt$ . Priimdami

$$P \int idt = -\frac{P'}{p} i_0 \cos (pt + \varphi)$$

ir atsižvelgdami į aukščiau duotas lygtis, mes gauname šią lygtį elektrovaramajai jėgai, srovei ir varžai, kada kondensatorius teka:

$$E_0 \sin pt = i_0 \left\{ \left( R + \frac{P'}{p} \sin \varphi \right) \sin pt + \left( Lp - \frac{P'}{p} \cos \varphi \right) \cos pt \right\}.$$

Iš šitos lygties aišku, kad momentinė išoriai pridėta elektrovaramoji jėga  $E$  ir srovė  $i$  bus toje pačioje fazėje, jeigu  $Lp = \frac{P'}{p} \cos \varphi$ . Bet tada mes turėsime tokią lygtį:

$$\frac{E_0}{i_0} = R + \frac{P'}{p} \sin \varphi = \text{efektyvi varža. Taigi mes matome,}$$

kad šita efektyvi varža, tekant kondensatoriui, nėra pastovus dydis, o yra funkcija  $p$ .

Iš viso to išeina, kad Kohlrausch'o metodo svarbieji klaidų šaltiniai yra šie:

1) praktiškai nėra galimybės visai eliminuoti poliarizaciją vartojant net ir silpniausias sroves, todėl, kad nėra galimybės praktiškai turėti tikrą sinus srovę, nes to neleidžia anksčiau nurodyti veiksniai. Teoretiniai tikslai begalinio dažnumo kintamoji srovė nepoliarizuoja elektrolitinės celės ir todėl Kohlrausch'o metodu gautus rezultatus reikia ekstrapoliacijos keliu redukuoti begaliniam dažnumui. Tikslai tokiomis sąlygomis galima suderinti įvairių tyrinėtojų gautus rezultatus.

2) elektrolitinė celė, per kurią eina srovė, yra tolygi tam tikrai varžai plius kondensatorius, kuris šiek tiek teka. Todėl mes turime varžos padidėjimą toje Wheatstone'o schemos da-



lyje, kurioje randasi elektrolitinė celė, ir srovės fazės pasikeitimą. Minimas čia varžos padidėjimas yra ne kas kita, kaip impedansas (žiūr. prof. V. Čepinskis, Magnetizmas ir elektra, § 21, puslap. 305—306). Šitas impedansas ir srovės fazės pasikeitimas trukdo pasiekti minimumą telefone. Išeina ne tik blogas minimumas, bet iš vienos ir iš kitos to minimumo pusės gaunasi skirtingi tonai, todėl, kad tokiomis sąlygomis telefone nesubalansuoti įvairūs veiksniai. Tai yra viena iš svarbiausių klaidų priežasčių.

Nurodytų čia trūkumų pašalinimui paprastai praktikuojamos šios priemonės: 1) lygiagrečiai tilto varžos šakai įjungiamas talpumas (Kohlrausch'o priemonė); 2) šitas talpumas įjungiamas iš eilės su tilto varžos šaka; 3) iš eilės su elektrolitine cele įjungiamo saviindukcija, ir 4) saviindukcija įjungiamą į tą tilto šaką, kuri yra prieš celės šaką.

Pastaraisiais laikais amerikiečiai Jones ir Josephs, atsižvelgdami į visus čia nurodytų klaidų šaltinius, pasiūlė elektrolitų varžos matavimui schemą, kurią atvaizduoja 7 pieš. Šitoje scheme lygiagrečiai su varžos šaka  $R_1$  įjungiamas kondensatorius  $C_1$ , kurio talpumą galima keisti. Šituo kondensatoriumi kompensuojamas elektrolitinės celės  $R_2$  elektrostatinis talpumas. Kaip didelio dažnumo kintamosios srovės šaltinį tiedu tyrinėtojai vartoja termioninio vožtuvėlio osciliatorių, žodžiu, vartoja tokią pat priemonę, kuria gaunamos neslopinamos elektromagnetinės bangos radio telefonui (žiūr. prof. V. Čepinskis, Magnetizmas ir elektra, § 24, puslap. 380—284). Viršutinė 7 brėžinio dalis atvaizduoja šitą prietaisą. Reikia pasakyti, kad pastaraisiais laikais beveik išimtinai vartojama tokiu būdu gauta didelio dažnumo kintamoji srovė elektrolitų varžai matuoti.

Kada tiltas subalansuotas, tai per jį ir, vadinasi, per telefoną  $T$  nėra srovės. Tai reiškia, kad potencialas taško  $B$  yra lygus kiekvienu momentu potencialui taško  $B'$ . Šitie potencialai yra ne tik lygūs, bet ir tos pačios fazės. Ir tik tokiomis sąlygomis galioja lygtis:  $\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$ , vadinasi, šita lygtis galioja tik tada, kada srovė išilgai šakos  $AB'$  yra toki pat, kaip srovė išilgai šakos  $B'A'$ . Minėtose šakose srovė nebus lygi, jeigu sistemoje yra tekėjimas. Šito tekėjimo (blogos izoliacijos) kenks-



5) galop šakoje  $AB'$  varža  $R_1$  ir talpumas  $C_1$  suderinami, taip, kad vėl telefone gavus tylą. Šitomis manipuliacijomis gaunama tokia padėtis, kurioje taškai  $B$  ir  $B'$  turi tą patį žemės potencialą ir tuo pačiu laiku srovės išilgai  $AB'$  ir  $B'A'$  yra lygios. Tas pats liečia ir srovės išilgai  $AB$  ir  $BA'$ .

Tayloras ir Acree matavo elektrolitų tirpalų laidumą įvairiomis sąlygomis ir pasirėmę tais matavimais priėjo išvadų:

1) voltažas neturi įtakos į tirpalo varžą ir į celės elektrostatinę talpumą, su sąlyga vienok, kad celė ir tirpalas užlaikomi švariai;

2) tirpalo varža nepareina nuo kintamosios srovės dažnumo, kada tas dažnumas yra ribose 500—2000 per sekundę ir kada celė turi elektrodus iš platinuotos platinos;

3) kada celės elektrodai iš plynos platinos, tirpalo varža keičiasi keičiantis srovės dažnumui nuo 600 iki 1000 per sekundę. Mažėjant tirpalo koncentracijai turi didėti jo varža, bet nurodytomis čia sąlygomis didėjant kintamosios srovės dažnumui varža mažėja. Didėjant elektrodų paviršiui, varža mažiau keičiasi su dažnumu. Aplamai, juo didesnis celės elektrostatinis talpumas, kitaip sakant juo mažesnė saviindukcija, reikalinga tam talpumui subalansuoti, juo mažiau keičiasi varža su dažnumu. Kadangi celės talpumas didėja didinant elektrodų paviršių, tai su platinuotais platinos elektrodais gaunami už vis mažesni varžos pasikeitimai su dažnumu;

4) su pagalba lygties  $\frac{R_n - R_\infty}{L_n n} = a$  galima apskaityti varžą  $R_\infty$  begaliniam kintamosios srovės dažnumui. Šitoje lygtyje  $a$  yra konstanta,  $R_n$  ir  $L_n$  yra varža ir saviindukcija prie srovės dažnumo  $n$ ;

5) elektrolitinių celių talpumas, kurios veikia kaip šiek tiek teką kondensatoriai, pareina nuo tirpalo prigimties, nuo elektrodų didumo, nuo jų paviršiaus prigimties, nuo jų varžos ir nuo kitų veiksnių. Šitas talpumas svyruoja tarp 10 ir 1000 mikrofaradų, skaitant 1 kv. cm. plynos Pt elektrodams ir tarp 500 ir 5000 mikrofaradų skaitant 1 kv. cm. platinuotos Pt elektrodų. Aplamai poliarizacijos talpumas keičiasi atvirkščiai proporcingai kvadratinei šakniai iš srovės dažnumo. Bet Meritt parodė, kad poliarizacijos talpumas yra atvirkščiai propor-

cingas srovės dažnumui, kada tas dažnumas keičiasi nuo 500000 iki 4000000 per sekundę.

Duodame čia lentelę, kuri rodo, kaip keičiasi platinuotų ir neplatinuotų platinos elektrodų talpumas su elektrolito tirpalo koncentracija ir su srovės dažnumu (žiūr. Haworth, Phys. Rev. 31, 470, 1928).

| KCl tirpalo koncentracija | Celė su platinuotos platinos elektrodais |                                       | Celė su plynos platinos elektrodais    |                                       |
|---------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
|                           | Talpumas prie dažnumo 1000 per sekundę   | Talpumas prie dažnumo 100 per sekundę | Talpumas prie dažnumo 1000 per sekundę | Talpumas prie dažnumo 100 per sekundę |
| 0,1 N                     | 4200                                     | 27000                                 | 81                                     | 120                                   |
| 0,025 N                   | 2260                                     | 10600                                 | 69,6                                   | 106                                   |
| 0,00625 N                 | 1072                                     | 4540                                  | 59,0                                   | 103                                   |
| 0,0007812 N               | 108                                      | 1282                                  | 36,1                                   | 68                                    |

Šita lentelė rodo, kad platinos elektrodų platinavimas pasireiškia ne vien tik paviršiaus padidėjimu. Jeigu tai būtų taip, tai santykis talpumų platinuotų ir neplatinuotų platinos elektrodų būtų tas pats įvairiems srovės dažnumams ir įvairioms tirpalo koncentracijoms. Bet taip nėra. Todėl tenka manyti, kad platinavimas, sudarydamas purios platinos sluoksnį, smarkiai padidina adsorbciją dujų filmo, kurį sudaro poliarizacija. Todėl nepaprastai didelis platinuotos platinos elektrodų talpumo padidėjimas pareina ne tiek nuo tų elektrodų padidinto paviršiaus, kiek nuo smarkiai sumažinto dujų filmo storumo.

Kai dėl srovės stiprumo įtakos į poliarizacijos talpumą, tai silpnėjant srovei mažėja ir tas talpumas ir artinasi prie tam tikro pradžios talpumo be srovės. Miller'is įrodė, kad šitas pradžios talpumas be srovės apytikriai yra tiesioginiai proporcingas elektrolito koncentracijai laipsnyje  $\frac{1}{4}$  (vadinasi, celės talpumas  $c = k.C^{1/4}$ ).

Galop paminėsime čia dar, kad varžos celės konstrukcija turi irgi įtakos į matavimų rezultatų tikslumą. Visų pirma varžos celė turi būti suderinta su telefonu taip, kad išeitų aiškus tono minimumas, žodžiu, varžos celė ir telefonas turi būti

pritaikinti tyrinėtojo ausims. Tai reiškia, kad tam tikrą celę galima pavartoti varžos matavimams tik tam tikrose varžos ribose. Tos ribos nedidelės. Aišku taip pat, kad varžos celės talpumas arba varžos celės konstanta, kuri nustatoma, kaip jau anksčiau pasakyta, su pagalba KCl tirpalo, reikia nustatinėti atskirai kiekvienai varžai, kuri matuojama. Visa tai išeina iš Smiths'o bandymų, atliktų su trimis cilindriniais koaksijaliais platinos elektrodais, taip kad atokumas tarp vidujinio cilindro ir išorinio galima buvo imti 2, 3 ir daugiau sykių didesnis kaip tarp dviejų vidurinių cilindrių. Smiths'as parodė, kad padidinus atokumą tarp elektrodų, sakysime, du sykiu, varža padidėjo daugiau kaip 2 sykiu. Iš Smiths'o bandymų išeina, kad išmatuotos varžos didumas pareina nuo atokumo tarp elektrodų, ypač praskiestiems tirpalams. Tirpalams praskiedimo 0,001 N išmatuotos varžos skirtumas siekia 5%, o didesniems praskiedimams daugiau.

Savaimi suprantama, kad poliarizacijos efektai pasireiškia smarkiau, kada matuojamos nedidelės varžos, ir todėl tokiomis atsitikimais atokumas tarp elektrodų turi būti didesnis. Matuodamas mažas varžas tarp neplatinuotų platinos elektrodų, Kohlrausch'as nustatė tam tikrą santykį tarp elektrodų paviršiaus didumo ir mažiausios varžos, kurią galima tiksliai išmatuoti, būtent elektrodų paviršius turi būti  $> \frac{250}{R}$  cm.<sup>2</sup>. Taigi čia mes turime santykį tarp matuojamos varžos R ir neplatinuotų platinos elektrodų paviršiaus.

Parkeris vienok konstatavo, kad ir tokiomis sąlygomis poliarizacijos efektai pasireiškia ir todėl pasiūlė pataisą Kohlrausch'o santykiui. Platinuotiems platinos elektrodams Parkeris siūlo tokį santykį tarp matuojamos varžos, elektrodų paviršiaus ir atokumo tarp jų:  $R = \frac{160 \sqrt{I}}{A}$  (čia R — varža, I — atokumas tarp elektrodų ir A — elektrodų paviršius; R čia reiškia žemiausią varžą, kurią galime tiksliai matuoti). Neplatinuotiems platinos elektrodams Parkerio santykis atrodo taip:

$$R = \frac{2500 \sqrt{I}}{A}.$$

Be to, Parkeris ir jo bendradarbiai parodė, kad adsorbuotas ant elektrodų paviršiaus tirpalo sluoksnis irgi turi įtakos į

elektrolito varžą. Ta įtaka pasireiškia pusėtiniais praskiedimams (sudaro varžos padidėjimą arba sumažėjimą 0,37%), ir yra žymiai didesnė praskiestiems tirpalams. Taigi dėl to adsorbuoto sluoksnio reikalinga irgi pataisa moliniam laidumui, kuris išeina didesnis su pataisa negu be pataisos. Ta pataisa dėl adsorbuoto sluoksnio imama tai su ženklu +, tai su ženklu —. Tai pareina nuo to, ar elektrolito turinys tame adsorbuotame sluoksnyje yra didesnis ar mažesnis kaip tirpalo masėje.

Kadangi varžos indo konstanta dažniausiai nustatoma su pagalba rūpestingai paruošto decinormalinio KCl tirpalo (žiūr. anksčiau), tai duodame čia Krauso ir Parkerio tiksliai nustatytą šito tirpalo lyginamąjį laidumą:

$$l_{kce} = 0,011203 \text{ temperatūra } 18^{\circ}\text{C, ir}$$

$$l_{kce} = 0,0128988 \text{ temperatūra } 25^{\circ}\text{C.}$$

Kadangi vandens lyginamoji varža yra labai didelė sulyginti su elektrolitų tirpalų lyginamąja varža, tai labai praskiestų tirpalų varžą beveik nebegalima atskirti nuo tirpintuvo varžos. Todėl tikslūs rezultatai, matuojant elektrolitų varžą, gaunama tik tuomet, kada vartojamas chemiškai tyras vanduo, nes mažiausios priemaišos vandeniui itin smarkiai atsiliepia į vandens varžą. Kadangi tasai efektas ypatingai smarkiai pasireiškia žymiai praskiestiems tirpalams, tai išmatuota tokių tirpalų varža reikalinga yra pataisos dėl vandens varžos.

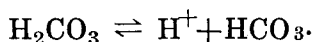
Taigi suprantama, kad Kohlrausch'as ir jo bendradarbiai, kurie sukūrė ir išstobulino varžos matavimo metodus, nuo pat pradžios susirūpino chemiškai tyro vandens gavimu. Toksai vanduo savo savybėmis smarkiai skiriasi nuo paprasto destiliuoto vandens. Toks vanduo dabar vadinamas ultra tyru vandeniu. Kohlrausch'as, nesigailėdamas laiko ir energijos, atliko daugybę vandens destiliacijų stiklo induose su šarmu, paskum su orto-fosforine rūkštimi, paskum be jų, galop platinos induose vakuume ir žemomis temperatūromis. Tokią eilę destiliacijų Kohlrausch'as varė tol, kol nepasiekė maždaug pastovaus dydžio vandens lyginamajam laidumui. Daugiau kaip metus darbo jis sugaišo, kol gavo vandenį lyginamosios varžos  $0,05 \cdot 10^{-6}$  mho vakuume. Kohlrausch'as konstatavo, kad palikus tokį ultra tyrą vandenį kontakte su oru, jau per 20 minučių lyginamoji varža padidėjo iki  $0,4 \cdot 10^{-6}$  (beveik 10 sykių), todėl

kad vandeny, kuris yra kontakte su oru, tirpsta oro dujos, ypač  $\text{CO}_2$  ir  $\text{NH}_3$ . Taigi jau tada mes turime nebe tyrą vandenį, bet tam tikrą silpną elektrolito tirpalą. Ultra tyras vanduo, stovėdamas ilgesnį laiką kontakte su oru, turi lyginamąjį laidumą nuo  $0,66 \cdot 10^{-6}$  iki  $0,75 \cdot 10^{-6}$  temperatūra  $18^\circ$ .

Pastaraisiais laikais amerikiečiai Bencowitz ir Hotchkiss pakartojo Kohlrausch'o bandymus, atlikdami iš eilės 42 destiliacijas ir baigdami tas destiliacijas ir kondensacijas vakuume žemomis temperatūromis, ir galop gavo nedidelį kiekį ultra tyro vandens lyginamojo laidumo  $0,043 \cdot 10^{-6}$  mho temperatūra  $18^\circ$ .

Reikia dar turėti galvoje, kad vanduo stiklo induose užsikrečia stiklo sudėtinomis dalimis, nes stiklo medžiaga, nors ir labai mažai, visgi tirpsta vandeny, ypač aukštesnėmis temperatūromis. Todėl, kada pageidaujama gauti ypatingai tikslų rezultatų, reikia vartoti varžos celes ne iš stiklo, o iš kvarco, arba celes iš stiklo, bet su sąlyga, kad tos celės ilgą laiką buvo kontakte su vandeniu.

Paprastai laidumo matavimams vartojamas destiliuotas vanduo, kurio lyginamasai laidumas yra  $0,66 \cdot 10^{-6}$  iki  $0,75 \cdot 10^{-6}$ . Nesunku parodyti, kad toksai destiliuotas vanduo yra ne kas kita, kaip  $\text{CO}_2$  tirpalas vandeny tokios koncentracijos, kuri atitinka  $\text{CO}_2$  parcialinį spaudimą ore. Tirpstant  $\text{CO}_2$  vandeny susidaro anglies rūkšties hidratas  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ , kuris ionizuojasi taip:



Temperatūra  $18^\circ$  ir jeigu parcialinis  $\text{CO}_2$  spaudimas 760 m/m.,  $\text{CO}_2$  tirpingumas vandeny yra 0,0414 molių per litrą. Parcialinis  $\text{CO}_2$  spaudimas ore yra  $3 \cdot 10^{-4}$  atmosferų. Taigi šitą  $\text{CO}_2$  parcialinį spaudimą atitinka toks tirpingumas vandenyje:  $0,0414 \cdot 3 \cdot 10^{-4} = 1,25 \cdot 10^{-5}$  molių per litrą.

Antra vertus, anglies rūkšties hydrato ionizacijos konstanta yra žinoma, būtent  $3,04 \cdot 10^{-7}$ . Taigi mes turime lygtį:  $K = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)} = 3,04 \cdot 10^{-7}$ . Čia  $C = 1,25 \cdot 10^{-5}$  = anglies rūkšties koncentracija vandeny, kuri atitinka angliarūkšties parcialinį spaudimą ore, o  $\alpha$  — anglies rūkšties hydrato ionizacijos laipsnis. Taigi

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot 1,25 \cdot 10^{-5}}{(1 - \alpha)} = 3,04 \cdot 10^{-7},$$

iš kur seka  $\alpha = 0,144$ . Vadinasi, šito anglies rūkšties tirpalo vandeny disociacijos laipsnis yra 14,4%.

Molinis anglies rūkšties laidumas begaliniam tirpalo praskiedimui yra  $\lambda_0 = 366$  mho temperatūra 18°. Todėl molinis anglies rūkšties laidumas tokios koncentracijos, kurią atitinka disociacijos laipsnis 0,144, yra  $\lambda_v = 366 \cdot 0,144 = 48,4$  mho. Tai yra molinis laidumas sotaus anglies rūkšties tirpalo, kuris susidaro stovint tyram vandeniui ilgesnį laiką kontakte su oru. Taigi tokio anglies rūkšties tirpalo lyginamasai laidumas bus  $l_{\text{CO}_2} = 48,4 \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} = 0,605 \cdot 10^{-6}$  mho. Vadinasi, tokio sotaus CO<sub>2</sub> tirpalo lyginamasai laidumas beveik yra tas pats, kaip paprasto destiliuoto vandens vartojamo varžos matavimams lyginamasai laidumas. Taigi iš įvairių oro sudėtinių dalių suteikia tyram vandeniui laidumą (tiksliai kalbant, didina tyro vandens laidumą) CO<sub>2</sub>. Kitų oro sudėtinių dalių įtaka yra labai menka, sulyginanti su CO<sub>2</sub> įtaka. Iš čia seka, kad vandenį, skiriamą varžos matavimams, reikia laikyti uždarytuose induose, kad jis neužsikrėstų priemaišomis iš oro. Taip pat ir varžos celės turi būti uždarytos, kada atliekami elektrolitų varžos matavimai.

Iš viso to aišku, kad išmatuota labiau praskiestų tirpalų varža turi būti pataisyta dėl vartojamo vandens varžos. Ta pataisa stipresniems ir pusėtino stiprumo tirpalams neturi reikšmės, bet pradedant praskiedimais 0,0001 N ta pataisa sudaro jau apie 8%, o praskiedimams 0,00001 N jau apie 44%. Tai jau rimtas dalykas. Paprastai ta pataisa daroma taip. Matuojama lyginamasis laidumas vartojamo vandens ir matuojama lyginamasai laidumas praskiesto tirpalo. Pataisytas tirpalo lyginamasai laidumas  $l_{\text{patais.}} = l_{\text{tirpalo}} - l_{\text{vandens}}$ . Reikia vienok pasakyti, kad šitas pataisymo būdas nėra tikslus. Jis remiasi prielaidimu, kad įvairūs laisvi ionai, kurie randasi praskiestame tirpale, neturi jokios įtakos į vienas antro laidumą ir, vadinasi, ignoruoja tarpusavį veikimą elektrolito ir tirpintuvo vandens ionų. Tikra pataisa išeina iš pripažinimo, kad tirpinio ionai turi įtakos į tirpintuvo ionus ir atbulai. Pavyzdžiui, jau mes matėme, kad paprastai laidumo matavimams vartojamas destiliuotas vanduo yra sotus CO<sub>2</sub> tirpalas. Taigi, jeigu mes



turime praskiestą silpnos rūkšties HA tirpalą, tai ir tos rūkšties ir  $\text{H}_2\text{CO}_3$  rūkšties disociacijos laipsniai bus tokiam tirpale mažesni negu tuo atveju, kada turėtumėm tokios pat koncentracijos HA tirpalą tik be anglies rūkšties. Pasinaudosime šituo pavyzdžiu, kad parodyti, kaip tokiomis sąlygomis galima gauti pataisytą tikrą rūkšties HA tirpalo lyginamąjį laidumą. Tegu  $C$  reiškia rūkšties HA koncentraciją,  $[C_1]$  reiškia anionų  $\text{A}^-$  koncentraciją ir  $[C_2]$  anionų  $\text{HCO}_3^-$  koncentraciją. Tad silpnos rūkšties HA ionizacijos konstanta bus:

$$K_a = \frac{\{[C_1] + [C_2]\}[C_1]}{C - [C_1]}.$$

Taigi taikinant šitą ionizacijos konstantos lygtį rūkščiai  $\text{H}_2\text{CO}_3$  mes turėsime:

$$\frac{\{[C_1] + [C_2]\}[C_2]}{1,25 \cdot 10^{-5} - [C_2]} = 3,04 \cdot 10^{-7}$$

(anglies rūkšties ionizacijos konstanta). Tokiu būdu mes turėsime dvi lygtis (nes silpnos rūkšties HA ionizacijos konstanta yra žinoma) su dviem ieškiniais  $[C_1]$  ir  $[C_2]$  (o  $C$  — koncentracija HA yra žinoma) ir todėl galėsime surasti tuos abu ieškinius. Žinodami  $[C_2] = \text{HCO}_3^-$  koncentraciją, mes žinosime kiek vandenilio ionų vandeny pareina nuo anglies rūkšties ir tada žinosime kiek vandenilio ionų tam pačiam vandeny pareina nuo silpnos rūkšties HA. Mes dabar galime apskaičiuoti anglies rūkšties tirpalo laidumą žinodami  $[C_2]$ . Bet mes neturime teisės manyti, kad pataisytas mūsų HA tirpalo laidumas yra lygus skirtumui išmatuoto tirpalo laidumo ir apskaičiuoto anglies rūkšties tirpalo laidumo, nes tasai skirtumas bus ne HA pataisytas laidumas, bet HA laidumas, esant HA rūkščiai kartu su anglies rūkštimi.

Bet galima sau įsivaizdinti tokį, sakysime, idealinį silpnos rūkšties HA tirpalą, kuriame sandauga  $[\text{H}^+][\text{A}^-]$  bus toki pat, kaip ir tirpale su  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ir vandens koncentracija bus ta pati, kaip tirpale, kurį sudaro HA su priemaiša  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Prileidžiame, kad tokiam idealiam tirpale  $[\text{A}^-] = [C_3]$ . Tad rūkšties HA ionizacijos konstanta tokio idealaus tirpalo bus ta pati,

kaip ir tos pačios rūkšties HA tirpale su priemaiša  $H_2CO_3$ .  
Tad mes turėsime tokią lygtį:

$$\frac{[C_3]^2}{C - [C_3]} = \frac{\{[C_1] + [C_2]\}[C_1]}{C - [C_1]}$$

Bet šitoje lygtyje koncentracijos  $[C_1]$  ir  $[C_3]$  labai mažos su-  
lyginti su koncentracija  $C$  rūkšties. Todėl duota čia lygtis virsta  
tokia lygtimi:

$$\frac{[C_3]^2}{C} = \frac{\{[C_1] + [C_2]\} [C_1]}{C}$$

arba

$$[C_3]^2 = \{[C_1] + [C_2]\} [C_1]$$

Atsižvelgdami į tai, kad

$$\{[C_1] + [C_2]\} [C_1] = \{C - [C_1]\} K_a ,$$

galop mes gauname lygtį:

$$[C_3]^2 = \{C - [C_1]\} K_a$$

arba kadangi  $[C_1]$  labai mažas sulyginti su  $C$ , turime:

$$[C_3]^2 = CK_a, \text{ iš kur seka: } [C_3] = \sqrt{CK_a}.$$

Pažymėjus pataisytus silpno HA tirpalo lyginamąjį laidu-  
mą ir molinį laidumą iš eilės ženklais  $\sigma_{\text{patais}}$  ir  $\lambda_{\text{patais}}$ .  
turime:

$$\sigma_{\text{patais}} = \frac{C \cdot \lambda_{\text{patais}}}{10^3}$$

Bet HA rūkšties disociacijos laipsnis  $\alpha = \frac{\lambda_{\text{patais}}}{\lambda_0} = \frac{[C_3]}{C}$ .

Todėl  $\lambda_{\text{patais}} = \lambda_0 \frac{[C_3]}{C}$  ir  $\sigma_{\text{patais}} = \frac{\lambda_0 [C_3]}{10^3}$ .

Tai tokiu būdu daroma tikra pataisa labai silpniems silpnųjų  
rūkščių tirpalams aktyvaizdoje anglies rūkšties. Kas čia pasaky-  
ta dėl pataisos silpnųjų rūkščių lyginamajam laidumui, galioja  
ir labai silpniems stipriųjų rūkščių tirpalams, jeigu tiems tir-

palams sudaryti vartojamas paprastas destiliuotas vanduo, kuris, kaip jau anksčiau pasakyta, visuomet yra sotus  $\text{CO}_2$  tirpalas.

Šiaip jau turint reikalo su silpnais druskų tirpalais, tenka pasakyti, kad vandens priemaišos turi labai mažos įtakos į stovį druskų tirpale ir atbulai, tos druskos turi labai mažos įtakos į vandens priemaišas. Vadinas, tokiais atvejais galima atlikti pataisą laidumui paprasčiausiu anksčiau nurodytu būdu, būtent, atimant nuo tirpalo lyginamojo laidumo vartojamo vandens lyginamąjį laidumą. Bet jeigu mes turime silpnus tirpalus rūkščių HA arba bazių BOH, tai vandens priemaišos turi įtakos į stovį tų rūkščių ir bazių. Pavyzdžiui, jeigu mes turime rūkšties tirpalą, tai bazinė priemaiša vandeny neitralizuoja dalinai šitą rūkštį arba rūkšti priemaiša neitralizuoja bazę. Taigi tokiais atvejais vandens priemaišos turi įtakos į elektrolitų stovį ir atbulai, tie elektrolitai turi įtakos į vandens priemaišas ir todėl paprasta pataisa dėl vandens laidumo tokiais atvejais neleistina, o tą pataisą reikia atlikti taip, kaip čia buvo parodyta dėl labai silpno rūkšties tirpalo  $\text{H}_2\text{CO}_3$  akyvaizdoje.

Svarbiausioji iš priemaišų vandeniui yra anglies rūkštis ir šarmai iš stiklo. Taigi atliekant, sakysime, rūkšties laidumo matavimus stiklo induose, mes gauname ekvivalentingo arba molinio laidumo kreives su maksimumu. Tuo tarpu tokios kreivės neturėtų reikšti maksimumo, kitaip sakant, molinis laidumas, vis labiau ir labiau praskiedžiant, turėtų augti ir artintis prie tam tikro pastovaus dydžio. Tokios kreivės be maksimumo ir gaunamos, kada laidumo matavimai atliekami kvarco induose ir su ultra tyru vandeniu. Dėl maksimumo stiklo induose tenka pasakyti, kad šarmai iš stiklo arba silpnų rūkščių druskos kaip priemaišos vandeniui mažina vandenilio jonų koncentraciją ir todėl atitinkamai mažėja ekvivalentingas arba molinis laidumas. Taigi tokiu atveju laidumo kreivė reiškia maksimumą. Aplamai šitas ekvivalentingo laidumo mažėjimas su praskiedimu pasireiškia tik šarmų ir rūkščių tirpaluose ir šito mažėjimo priežastimi yra jonų asociacija, kuri turi vietos:

1) kada tirpale yra anglies rūkšties priemaiša arba aplamai silpnos rūkšties priemaiša;

2) kada yra silpnos bazės priemaiša, pavyzdžiui, amonio priemaiša, ir

3) kada priemaišą sudaro druska iš silpnos bazės ir silpnos rūkšties, pavyzdžiui, amonio karbonatas. Ta amonio karbonato priemaiša, pavyzdžiui, smarkiau numuša sieros rūkšties tirpalo laidumą, negu amonio hidroksidas arba anglies rūkštis, jeigu jie primaišyti atskirai.

Įdomu, kad KCl priemaiša vandeniui neturi jokios įtakos į rūkščių laidumą, pavyzdžiui, į sieros rūkšties tirpalo laidumą, tuo tarpu nedidelė  $\text{CO}_2$  priemaiša smarkiai mažina sieros rūkšties tirpalų laidumą.

Sitam paragrafe mes palietėme visa tai, kas dėl elektrolitinės disociacijos ir dėl tirpalų elektrolaidumo pastaraisiais laikais aiškiai nustatyta. Bet mes čia nepalietėme naujosios elektrolitų teorijos arba visiškos stipriųjų elektrolitų disociacijos teorijos. Šita teorija smulkiai išdėstyta mano Cheminės pusiausviros moksle (§ 10, puslap. 327—360).

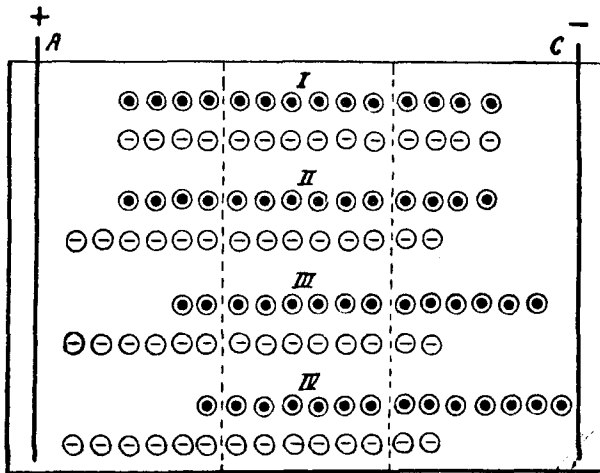
## 2 §. Ionų migracija.

Koncentracijos pasikeitimai elektrodų srityje ir ionų transporto skaičiai. W. Ostwald'o ir Smiths'o būdai santykiui tarp ionų greičių ir koncentracijų pasikeitimų nustatyti. Hittorf'o tyrinėjimai ir transporto skaičių nustatymo metodai. Transporto skaičiai ir absoliutiniai ionų greičiai. Hittorf'o transporto skaičiai ir ionų solvacija. Tikrieji transporto skaičiai. Tiesioginiai metodai ionų greičiui matuoti. Transporto skaičių reikšmė. Transporto skaičiai tirpalų mišiniuose. Ionų didumas. Kompleksiniai ionai.

Praeitame paragrafe mes matėme, kad elektrolito tirpalo laidumas pareina nuo sudarančių tą tirpalą ionų greičio ir nuo tų ionų skaičiaus. Taigi svarbu susipažinti su tais ionų greičiais ir įvairiais metodais tiems greičiams surasti.

Dar Faraday'jus, elektrolizuodamas vandens tirpalus, pastebėjo, kad ne tik kationai ir anionai išsilydina ant katodo ir anodo ekvivalentingais kiekiais, bet kad tuo pačiu laiku keičiasi tirpalo koncentracijos katodo ir anodo srityse ir keičiasi nevienodai. Kadangi, Faraday'jaus nuomone, srovė per elektrolitą yra teigiamos elektros perkėlimas kationais katodo link ir neigiamos elektros anionais anodo link, tai jau Faraday'jus kalba apie ionų migraciją ir mano, kad apie šią ionų migracijos greitumą galima spręsti iš elektrolito koncentracijų pasikeitimo elektrodų srityse, nes jeigu ionai slinktų tuo pačiu greičiu, tai elektrolito koncentracijų pasikeitimai elektrodų srityse būtų tokio pat didumo. Bet Faraday'jus šituo klausimu rimtai neužsiėmė. Šią problemą visapusiai išnagrinėjo 1853—1859 metais Münster'io fizikas Hittorf'as. Jo tyrinėjimai, liečią ionų migraciją, yra klasiški ir su tam tikromis pataisomis turi didelės reikšmės ir šiandien. Jis parodė, kad anionai ir kationai nevienodai dalyvauja tam tikro elektros kiekio perkėlime, vadinasi, parodė, kad ionų migracijos greičiumas nevienodas ir charakterizavo kiekvieną ioną tam tikru skaičiumi, būtent, transporto skaičiumi, kuris rodo, kokią elektros dalį perkelia tam tikras ionas.

Kad paprastu būdu išaiškinti santykius tarp elektrolito koncentracijų pasikeitimo elektrodų srityse ir kationų ir anionų greitumo, pasinaudosime W. Ostwald'o diagrama, kurią atvaizduoja 8 pieš. Mes čia turime elektrolitinę cėlę, kurioje anodas ir katodas iš indiferentiško metalo, sakysime, iš platinos, atvaizduoti tirštomis juodomis linijomis AC. Pati cėlė diafragmomis arba membranomis, sakysime, iš pergamentinio popierio, padalinta į tris skyrius. Diafragmos atvaizduotos čionai punktyrų linijomis. Elektrolito kationai pažymėti mažučiais ratu-



8 pieš.

kais su tirštais juodais taškais vidury, o anionai tokiais pat ratukais su nuožulniais bruožais vidury. Dvi gulščios ionų eilės, pažymėtos ženklų I atvaizduoja elektrolito stovį prieš elektrolizą. Mes turime anodo, katodo ir viduriniam elektrolitinės cėlės skyriuose tą patį skaičių kationų ir anionų, vadinasi, elektrolito koncentracija visur yra ta pati. Uždarome srovę. Tegu mes turime tokį atsitikimą, kada elektros perkėlime dalyvauja tik anionai, kurie elektrostatinės jėgos arba potencialo gradiento įtakoje slenka anodo link. Tegu per tam tikrą laiką anionai pasistums anodo link dviem žingsniais arba dviem laipsniais. Tada mes turėsime padėtį, kurią atvaizduoja dvi

gulščios ionų eilės, pažymėtos ženklų II. Šitoje padėtyje mes matome du anionų iš kairės pusės be partnerių kationų ir du kationus iš dešinės pusės be partnerių anionų. Tai reiškia, kad šitie ionai bus išlydinti ant elektrodų, kaip to reikalauja Faraday'jaus elektrolizės dėsnis. Vadinasi, du anionai bus išlydinti ant anodo ir du kationai ant katodo. Taigi, nepaisant to, kad čia kationai visiškai nedalyvauja elektros judėjime, išlydita bus tiek pat kationų, kiek anionų. Be to, anodo skyriuje arba srityje po elektrolizo bus tas pats kationų ir anionų skaičius, koksai buvo prieš elektrolizą, būtent, keturi kationai ir anionai. Vadinasi, elektrolito koncentracija anodo srityje visai nepasikeis, bet katodo srityje po elektrolizo mes turėsime tik du kationų ir du anionų. Vadinasi, čia elektrolito koncentracija sumažės ir tasai sumažėjimas bus proporcingas aniono grei'tumui.

Prileisime dabar, kad kationai ir anionai vienodai dalyvauja elektros perkėlime, vadinasi, kad jie slenka tuo pačiu grei'tumu tik priešingomis kryptimis. Tegu abidvi ionų grandinės pasistumia dviem žingsniais arba dviem laipsniais: anionų grandinė į anodo pusę, o kationų grandinė į katodo pusę. Tad po elektrolizo mes turėsime stovį, pažymėtą ženklų III. Taigi čia keturi anionai iš kairės pusės ir keturi kationai iš dešinės pusės neturi partnerių. Vadinasi, ant anodo bus išlyditi keturi anionai, o ant katodo 4 kationai, vadinasi, pagal Faraday'jaus dėsnį. Bet po elektrolizo elektrolito koncentracijos anodo ir katodo srityse pasirodys sumažėjusios per pusę: vieton 4 kationų ir 4 anionų mes dabar turėsime tik 2 kationus ir 2 anionus ir katodo ir anodo srityse. Vadinasi, kada kationai ir anionai slenka tuo pačiu grei'tumu, tai elektrolito koncentracijos pasikeitimai anodo ir katodo srityse yra to paties didumo.

Prileisime galop, kad kationų ir anionų grei'tumai santykiauja kaip 3 ir 2, vadinasi, per tam tikrą laiką srovės įtakoje anionų grandinė pasistums anodo link dviem žingsniais arba dviem laipsniais, o kationų grandinė pasistums katodo link trimis žingsniais. Tad po elektrolizo mes turėsime padėtį, kurią atvaizduoja ženklas IV. Aišku, kad šituo atvėju elektrolizo metu ant anodo išlydinta 5 anionai, o ant katodo 5 kationai, taip, kaip to reikalauja Faraday'jaus dėsnis. Bet po elektrolizo anodo srityje mes turėsime tik 1 kationą ir 1 anioną vieton 4 kationų ir 4 anionų, o katodo srityje 2 kationus ir 2 anionus

vieton 4. Vadinasì, anodo srityje elektrolito koncentracija sumažės trim molekulėm, o katodo srityje dviem molekulėm. *Visais atvejais, čia apsvarstytais, elektrolito koncentracija vidurinėje elektrolitinės cėlės dalyje, apibrėžtoje membranomis, nepasikeis.* Ir visais atvejais elektrolito koncentracijos pasikeitimą katodo srityje nulemia aniono greitumas, o koncentracijos pasikeitimą anodo srityje nulemia kationo greitumas, taip, kad tie dydžiai yra atvirkščiai proporcingi. Vadinasì, mes turime santykį:

$$\frac{\text{koncentracijos pasikeitimas anodo srityje}}{\text{koncentracijos pasikeitimas katodo srityje}} =$$

$$= \frac{\text{kationo greitumas}}{\text{aniono greitumas}} = \frac{u}{v}$$

Šitie kationų ir anionų greitumai  $u$  ir  $v$  yra proporcingi elektros kiekiams, perkeltiems kationais ir anionais priešingomis kryptimis. Vadinasì, visas perkeltas elektros kiekis yra proporcingas ionų greitumų  $u+v$  sumai. Taigi santykis tarp aniono perkeltos elektros kiekio ir viso perkeltos elektros kiekio yra  $\frac{v}{u+v}$ . Šitą santykį Hittorf'as ir vadina iono transporto skai-

čiumi. Taigi aniono transporto skaičius  $n_a = \frac{v}{u+v}$  ir kationo transporto skaičius

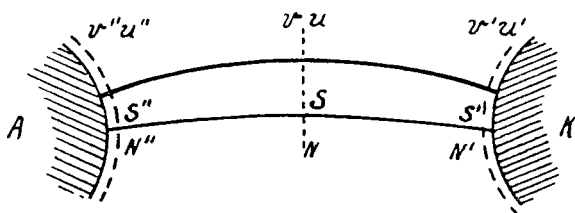
$$n_c = \frac{u}{u+v} = 1 - \frac{v}{u+v} = 1 - n_a.$$

Prieš kalbant apie šitų transporto skaičių nustatymo metodus, duosime čia dar santykio koncentracijos atmainų elektrodų srityse ir ionų greitumo Smiths'o matematinę dedukciją. Šita dedukcija remiasi skirtingu būdu elektros perkėlimo nuo vieno elektrolito sluoksnio į antrą ir nuo elektrodo į elektrolitą arba nuo elektrolito į elektrodą. Nuo vieno elektrolito sluoksnio į antrą elektra perkeliama tuo pačiu laiku teigiamais ionais viena kryptimi ir neigiamais ionais priešinga kryptimi, tuo tarpu nuo elektrodo į elektrolitą arba priešingai elektra perkeliama tik vienos rūšies ionais, būtent: teigiamais ionais ant



katodo ir neigiamais ionais ant anodo. Todėl daugiau kationų nusėda ant katodo ir daugiau anionų ant anodo, negu ionų skaičius, kuris dalyvauja elektros perkėlime katodo ir anodo link.

9 pieš. atvaizduoja binarinio elektrolito tirpalo piūvį tarp dviejų elektrodų anodo A ir katodo K. Tirštos išilginės kreivos linijos reiškia srovės linijas tarp anodo ir katodo. Čia tik paimtos dvi krašutinės srovės linijos, kurios apriboja elektrolito tirpalo tam tikrą sekciją. Punktyrų linijomis pažymėti tirpalo skerspiūviai, sakysime, arti nuo elektrodų ir per vidurį tarp elektrodų. Tegu vidurinio skerspiūvio plotas bus  $S$  cm.<sup>2</sup>, arti



9 pieš.

nuo katodo  $S'$  ir arti nuo anodo  $S''$ . Tegu toliau ionų skaičius 1 kūb. cm. elektrolito sluoksnio vidury bus  $N$ , arti nuo katodo  $N'$  ir arti nuo anodo  $N''$ . Galop pažymėsime kationų greitumus tose vietose iš eilės ženklais  $u$ ,  $u'$  ir  $u''$  ir anionų greitumas  $v$ ,  $v'$  ir  $v''$ . Tada srovė per vidurinį skerspiūvį bus  $S.N.F(u+v)$ , per skerspiūvį arti nuo katodo  $S'.N'.F(u'+v')$  ir arti nuo anodo  $S''.N''.F(u''+v'')$ . Šitie dydžiai turi būti lygūs, kad nebūtų elektros pertekliaus arba elektros nedatekliaus bet kurioje elektrolito tirpalo vietoje. Vadinasi

$$SNF(u+v)=S'N'F(u'+v')=S''N''F(u''+v'').$$

Kadangi ionų greitumai proporcingi potencialo gradientui, tai  $\frac{v}{u} = \frac{v'}{u'} = \frac{v''}{u''}$ . Atsižvelgiant į šitas dvi lygtis mes gausime tokias lygtis:

$$S Nu = S' N' u' = S'' N'' u'' \text{ ir}$$

$$S N v = S' N' v' = S'' N'' v''.$$

Per elektrolito tirpalo skerspiūvį bet kurioje vietoje eina srovė  $SN(u+v)F$ . Padalinus šią dydį į  $F$  (į Faraday'jaus skaičių) gausime kationų kiekį, nusodinamą ant katodo perėjus per elektrolitą  $1F$ . Vadinasi, gausime 1 gr. kationą ant katodo. Taigi

$$SN(u+v) = S'N'(u'+v'),$$

bet ant anodo bus irgi deponuotas 1 gr. anionas, būtent:

$$SN(u+v) = S''N''(u''+v'').$$

Bet migracijos keliu katodą pasieks  $S'N'u'$  gr. kationų. Taigi trūksta dar  $S'N'v'$  kationų, kad ant katodo būtų nusodinta  $S'N'(u'+v')$  gr. kationų. Iš kur gi tas trūkumas papildomas? Be to, kada katodą migracijos keliu pasiekia  $S'N'u'$  gr. kationų tuo pačiu laiku per skerspiūvį  $S'$  anodo link slenka  $S'N'v'$  anionų. Todėl aišku, kad  $S'N'v'$  gr. kationų ir tiek pat anionų susidaro elektrolitiniai disociuojant  $S'N'v'$  gr. molekulių druskos (binarinio elektrolito). Tokiu būdu išeina, kad druskos nuostolis katodo srityje yra  $S'N'v' = SNv$  molekulių per sekundę.

Tuo pačiu laiku ant anodo nusėda  $S''N''(u''+v'') = SN(u+v)$  gr. anionų; migracijos keliu ateina  $S''N''v'' = SNv$  anionų. Taigi anionų nuostolis anodo srityje yra  $S''N''u'' = SNu$ . Tiek pat kationų per skerspiūvį  $S''$  migruoja katodo link. Todėl druskos (elektrolito) nuostolis anodo srityje yra  $S''N''u'' = SNu$  molekulių druskos. Tokiu būdu mes gauname santykį:

$$\frac{\text{koncentracijos sumažėjimas katodo srityje}}{\text{koncentracijos sumažėjimas anodo srityje}} = \frac{SNv}{SNu} = \frac{v}{u}.$$

Taigi kationų ir anionų greitumai santykinai kaip koncentracijos atmainos anodo ir katodo srityse.

Sitoks santykis išeina tik tada, kada vartojami elektrodai iš neaktingo netirpstančio metalo, sakysime, iš platinos, arba kada tirpinio kationas (metališkas radikalas) yra kitos rūšies negu elektrodo medžiaga.

Kitaip dalykai atrodo, kada elektrodai iš tos pačios medžiagos, kaip ir tirpinio kationai, pavyzdžiui, kada elektrolizuojamas sidabro nitrato tirpalas tarp dviejų elektrodų iš sidabro. Tada nusėda ant katodo  $SN(u+v)$  sidabro kationų ir tiek pat sidabro kationų pereina nuo sidabro anodo į elektrolitą. Iš šitų

praėjusių nuo anodo į elektrolitą kationų  $S_{Nu}$  migruoja katodo link, o  $S_{Nv}$  kationų pasilieka arti nuo anodo. Tuo pačiu laiku  $S_{Nv}$  anionų ateina nuo katodo į anodo sritį. Tokiu būdu per sekundę anodo srityje susidaro perteklius  $S_{Nv}$  molių sidabro nitrato. Tokio pat didumo sidabro nitrato nuostolis susidaro katodo srityje, taip, kad tokiomis sąlygomis viso tirpalo koncentracija nesikeičia.

Per sekundę ant katodo nusėda  $S_{N(u+v)}$  kationų ir tuo pačiu laiku nuo katodo į anodo sritį nuslenka  $S_{Nv}$  molių druskos. Todėl:

$$\frac{\text{nuostolis kationų ant katodo}}{\text{kationai nusodinti ant katodo}} = \frac{S_{Nv}}{S_{N(u+v)}} = \frac{v}{u+v} = n_a =$$

= aniono transporto skaičius.

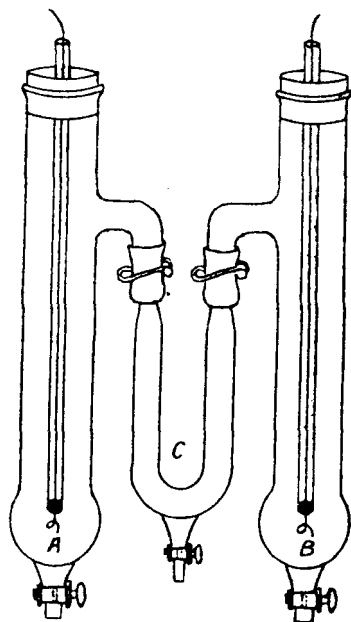
Tą patį rezultatą mes gausime atsižvelgę į kationų perteklių, kuris per sekundę susidaro anodo srityje, būtent,  $S_{Nv}$ . Kadangi tuo pačiu laiku  $S_{N(u+v)}$  kationų iš anodo pereina į elektrolitą, tai

$$\frac{\text{kotionų perteklius ant anodo}}{\text{kationų perėjusių iš anodo į elektrolitą}} = \frac{S_{Nv}}{S_{N(u+v)}} = \frac{v}{u+v}$$

Nuo Hittorf'o laikų, kuris išdirbo eksperimentinį metodą transporto skaičiams surasti, buvo vartojama tam reikalui didelė įvairenybė aparatų. Bendras visiems tiems aparatams principas — tai perskyrimas katodo ir anodo sričių ir vidurinio tirpalo sluoksnio arba membranomis arba tam tikra konstrukcija stiklo indų, kad sutrukdyti susimaišymą difuzijos ar konvekcijos keliu tirpalo sluoksnių anodo ir katodo srityse, kad būtų tikrumas, kad koncentracija vidurinio sluoksnio elektrolizo metu nepasikeis. Dėl to atliekant transporto skaičių nustatymą vartojamos ir silpnos srovės elektrolizui, o kadangi dažnai tirpalo varža būna itin didelė, tai priseina imti voltažą nemažesnę kaip 40 voltų, dažnai daugiau iki 220 voltų.

Aprašysime čia porą aparatų transporto skaičiams surasti. 10 pieš. atvaizduoja labai paprastą, bet dažnai vartojamą Findlay'o aparatą. Tasai aparatas susideda iš trijų dalių. Itin platūs vamzdžiai A ir B išplėsti apačioj ir aprūpinti speniais su kranais, sudaro anodinį ir katodinį skyrius. Tie du vamzdžiai

sujungti U-vamzdžiu C, kuris irgi aprūpintas speniu su kranu. Tasai U-vamzdis prijungtas prie vamzdžių A ir B su pagalba kaučuko vamzdžių, aprūpintų spiruokliniais spaustuvais. Tasai U-vamzdis sudaro vidurinę aparato dalį. Atliekant elektrolizą kaučuko vamzdžiai atdari, o užbaigus elektrolizą jie suspaužiami spaustuvais. Anodas A ir katodas B spiruoklių pavidale imami iš tokio metalo, kurio ionai sudaro ištirpinto elektrolito elektro-teigiamą dalį. Vadinasi, elektrolizuoja anodas siunčia ionus į elektrolitą, o ant katodo tie patys ionai nusėda. Todėl čia elektrolizo metu dujiškos medžiagos nepasireiškia. Aplamai šitas aparatas ir tinka tik tokiems atsitikimams, kada nei vandenilis, nei deguonis, nei  $\text{Cl}_2$  nepasireiškia kaip elektrolizo produktai. Metalų spiruokliai su pagalba platinos trumpų galūnių įlydyti iš apačios į stiklo vamzdžius, į kuriuos įpilta truputis gyvsidabrio. Į tą gyvsidabrį įkištos vario vielos, kuriomis aparatas prijungtas prie baterijos per reguliuojamą varžą ir ampermetrą. Į tą patį tinklą parastai įjungiamas voltmėtras sidabro arba vario, kad tiksliai nustatyti perėjusį per elektrolitą kulonų skaičių, nes paprastai elektrolizuoja srovė svyruoja. Vidurinė aparato dalis C reikalinga tam, kad užkirsti kelią susimaišymui dėl difuzijos anodino ir katodinio skysčių. Prieš elektrolizą elektrolito tirpalo koncentracija yra visur ta pati ir ji turi būti žinoma. Reikalui esant, ją reikia titravimu arba kitu koku būdu nustatyti. Pabaigus elektrolizą po visais trim speniais pakišami atsverti stiklo indai ir į tuos indus nuleidžiamas skystimas iš anodinės srities A, iš katodinės B ir iš vidurinės dalies C. Vėl visi trys stiklo indai atsveriami.



10 pieš.

Paskum imama porcija 20—30 kūb. cm. anodinio skystimo ir dažniausiai titravimu nustatomas elektrolito kiekis. Paskum tas kiekis apskaitomas visam anodiniam skystimui. Tas pat daroma su katodiniu skystimu. Galop dėl kontrolės analizuojama ir vidurinės dalies C skystimas. Elektrolito kiekis toje vidurinėje dalyje po elektrolizo turi būti toks pat, kaip prieš elektrolizą. Kadangi temperatūra turi įtakos į transporto skaičius, tai reikia elektrolizo metu laikyti aparatą termostate.

Paaikškinsime pavyzdžiu transporto skaičiaus apskaitymą. Tegu Findlay'o aparatas užpildytas  $\text{AgNO}_3$  tirpalu ir tegu į tą tirpalą įkišti elektrodai-spiruokliai iš sidabro. Prieš elektrolizą visose trijose aparato dalyse koncentracija ta pati, būtent, ant 100 gr. tirpalo 1,1 gr.  $\text{AgNO}_3$ . Į tinklą įjungtas vario voltametas, kuris pasibaigus elektrolizui ir atsverus voltmetro katodą, rodo 0,0227 gramų vario prieauglį. Padauginus šitą skaičių iš santykio sidabro ir vario elektrocheminių ekvivalentų gausime 0,0771 gramų. Tai yra sidabro kiekis deponuotas elektrolizu ant katodo (toksai pat sidabro kiekis anodo srityje perėjo iš anodo į tirpalą).

Nuleidus po elektrolizo iš anodo srities skystimą ir atlikus dalies to skystimo titravimą su  $\text{NaCl}$ , konstatuojama, kad po elektrolizo ant 30,5403 gr. tirpalo atseina 0,3999 gr.  $\text{AgNO}_3$ . Vadinasi, šitas  $\text{AgNO}_3$  kiekis atseina 30,5403—0,3999=30,1404 gr. vandens, o prieš elektrolizą tame pačiame vandens kiekyje buvo

$$\frac{1,1 \cdot 30,1404}{98,9} = 0,3352 \text{ gr. Ag NO}_3.$$

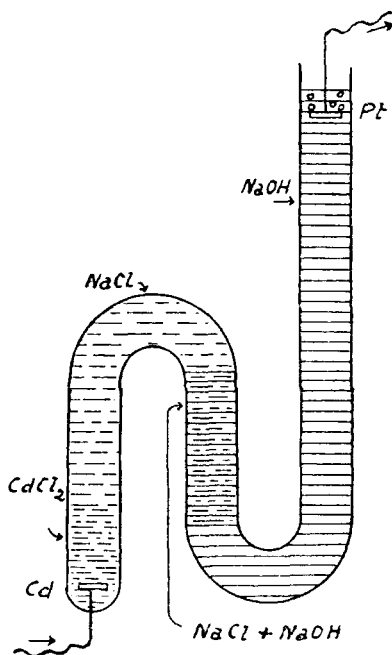
Vadinasi, elektrolizo metu  $\text{AgNO}_3$  kiekis anodo srityje padidėjo ir tasai padidėjimas yra lygus

$$0,3999 - 0,3352 = 0,0647 \text{ gramų.}$$

Šitam  $\text{AgNO}_3$  kiekiui atitinka 0,041 gr. sidabro. Tai yra sidabro kationų prieauglis anodo srityje. Toksai pat yra sidabro kationų nuostolis katodo srityje, nes  $\text{AgNO}_3$  prieauglis anodo srityje turi būti lygus tos pačios druskos nedatekliui katodo srityje. Iš to, kas anksčiau pasakyta, aišku, kad šitas sidabro kiekis bus proporcingas elektros kiekiui, perkeltam anionais iš katodo srities į anodo sritį. Visas gi perkeltas elektros kiekis

yra proporcingas 0,0771 gr. sidabro. Taigi  $\text{NO}_3$  aniono transporto skaičius  $n_a = \frac{v}{u+v} = \frac{0,041}{0,0771} = 0,532$ , o kationų transporto skaičius  $n_k = 1 - 0,532 = 0,468$  (t. y. Ag kationų transporto skaičius).

Kada elektrolizas yra susijęs su dujų pasirodymu ant elektrodų, sakysime, su vandenilio išlydžiu ant katodo, kaip tai būna, pavyzdžiui, elektrolizuojant šarminių metalų druskų tirpalus, tai tokiais atsitikimais galima pasinaudoti Hittorf'o aparatu transporto skaičiams surasti. Tai yra irgi paprastas ir patogus aparatas. Jį atvaizduoja 11 pieš. Mes čia turime dvigubai išlenktą stiklo vamzdį diametro 1,5—2 cm. Vienas to vamzdžio galas užlydintas ir į tą galą su pagelba platinos trumpos vielos įlydytas elektrodas iš kadmio. Tai bus anodas. Į kitą atdarą vamzdžio galą įleistas platinos diskas. Tai bus katodas. Ir čia mes turime tris skyrius: anodinį, vidurinį ir katodinį. Kad galima būtų po elektrolizo atskirai analizuoti tirpalus iš tų skyrių, vidurinė dalis sujungiama su anodine ir katodine dalimis prišlifuotiems tubusais. Tas piešinys neparodyta, bet reikia turėti galvoje. Elektrolitas, kuriuo užpildomas šitas dvigubai išlenktas vamzdis, yra NaCl tirpaals. Elektrolizuojant ant anodo susidaro kadmio ionai, o ant katodo išsilydina vandenilis. Kadmio ionai potencialo nupuolimo įtakoje



11 pieš.

slenka katodo link. Bet katodo link slenka ir Na ionai. Kadangi tie pastarieji ionai yra žymiai greitesni kaip kadmio ionai, tai jie, galima sakyti, ir dalyvauja elektros perkėlime. Dalyvavimas tame elektros perkėlime kadmio kationų toks menkas, kad jį

galima ignoruoti (man rodos, kad savaime aišku, kad elektrolizuojant anodo srityje susidaro  $\text{CdCl}_2 = \text{Cd}^{++} + 2\text{Cl}^-$ .) Dėl šito lėtumo Cd ionų sulyginti su Na ionais, skystimo sluoksniu anodo srityje beveik nesimaišo su viršutiniu NaCl tirpalo sluoksniu. Iš katodo srities į anodo sritį slenka ir net didesniu greičiu kaip Na ionai, Cl ionai, taip kad katodo srityje beveik visi Cl ionai pakeičiami hidroksilo ionais iš vandens (vandenilio ionai išlydinami ant katodo ir todėl pasilieka hidroksilo ionai). Bet šitie hidroksilo ionai greitesni už visus kitus ionus išėjus tik vandenilio ionus, ir jie slenka iš katodo srities į anodo sritį. Pakeliui jie susitinka su  $\text{Na}^+$  kationais ir reaguoja:  $\text{NaOH}(\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH})$ . Vandenilis kyla burbulais nuo katodo ir išeina iš vamzdžio, taip kad jis skysčio masės nemaišo.

Tegu prieš elektrolizą NaCl tirpalas buvo toks, kad jame buvo 0,01784% Cl. Tegu prieš elektrolizą anodo srityje tirpalo svoris buvo 226,99 gramų, vidurinėje aparato dalyje 195,24 gramų, katodo skyriuje (už vis ilgesnė aparato dalis) 331,49 gramų. Taigi atsižvelgiant į Cl % prieš elektrolizą anodo srityje Cl buvo 0,04048 gramų, vidurinėje dalyje 0,03482 gramų ir katodo srityje 0,05913 gramų. Kadangi varža čia didelė, tai imamas volтажas 150 voltų ir srovė leidžiama 108 minutes. Į tinklą įjungtas sidabro voltmetras duoda tokį sidabro kiekį, kuris yra ekvivalentingas 0,01021 gramų Cl. Tasai Cl kiekis išlydintas ant anodo jungiasi su kadmiu ir duoda  $\text{CdCl}_2$ .

Pasibaigus elektrolizui titravimu nustatomas Cl kiekis anodo ir katodo srityse ir dėl kontrolės vidurinėje aparato dalyje. Šituo titravimu po elektrolizo konstatuojama, kad anodo srityje yra 0,04671 gr. Cl, vidurinėje aparato dalyje 0,03483 gr. Cl (tas pats kaip prieš elektrolizą) ir katodo srityje 0,05289 gramų. Taigi Cl kiekis anodo srityje padidėjo

$$0,04671 - 0,04048 = 0,00623 \text{ gramais,}$$

o katodo srityje Cl kiekis sumažėjo

$0,05913 - 0,05289 = 0,00624$  gramais (vadinasi, Cl kiekio sumažėjimas katodo srityje yra lygus Cl kiekio padidėjimui anodo srityje). Pasirėmus visu tuom, kas anksčiau pasakyta, gauname tokį transporto skaičių  $\text{Cl}^-$  ionams:

$$n_{Cl} = \frac{0,00624}{0,01021} = 0,611.$$

Todėl  $Na^+$  iono transporto skaičius yra  $n_{Na} = 1 - 0,611 = 0,389$ .

Sitokiu būdu Hittorf'as nustatė transporto skaičius visai eilei kationų ir anionų ir įvairiomis koncentracijomis.

Sekanti lentelė duoda anionų transporto skaičius temperatūra 18°C. įvairioms druskoms ir nurodytomis koncentracijomis. Koncentracijos paimtos gr. ekvivalentais litrai.

| Koncentracija                   | 0,005 | 0,01  | 0,02  | 0,05  | 0,1   | 0,2   | 0,5   | 1     | 2                  | 5                  |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|--------------------|
| KCl                             | 0,504 | 0,504 | 0,504 | 0,505 | 0,506 | 0,506 | 0,510 | 0,515 | 0,515              | 0,516 <sup>+</sup> |
| KJ                              | —     | 0,506 | 0,507 | 0,507 | 0,508 | 0,509 | 0,513 | 0,514 | 0,515              | 0,515 <sup>+</sup> |
| NaCl                            | 0,603 | 0,604 | 0,604 | 0,605 | 0,607 | 0,610 | 0,623 | 0,637 | 0,642 <sup>+</sup> | 0,650 <sup>+</sup> |
| LiCl                            | 0,670 | 0,670 | 0,672 | 0,680 | 0,687 | 0,696 | 0,73  | 0,74  | 0,745              | 0,774 <sup>+</sup> |
| AgNO <sub>3</sub>               | 0,526 | 0,526 | 0,526 | 0,526 | 0,526 | 0,522 | 0,51  | 0,50  | 0,476              | —                  |
| HCl                             | 0,168 | 0,167 | 0,166 | 0,165 | 0,164 | 0,163 | 0,155 | 0,155 | 0,18 <sup>+</sup>  | 0,24 <sup>+</sup>  |
| $\frac{1}{2}$ CdJ <sub>2</sub>  | 0,555 | 0,556 | 0,557 | 0,604 | 0,704 | 0,873 | 1,003 | 1,12  | 1,22               | 2,5                |
| $\frac{1}{2}$ CuSO <sub>4</sub> | —     | —     | 0,625 | 0,625 | 0,627 | 0,640 | 0,67  | 0,696 | 0,72               | —                  |

Sitoje lentelėje kryžiuokais pažymėti skaičiai nevisai tikri. Jie rodo, kad iki koncentracijų 0,2 N transporto skaičiai nesikeičia dėl binarinių vienvalečių elektrolitų. Šita prasme Na druskos nėra tiek pastovios kaip kalio druskos. Sidabro nitratas rodo itin didelį pastovumą. Taip pat rūkštys ir šarmai su vienvalečiais ionais duoda iki koncentracijų 0,2 N pastovius skaičius. Kitoms druskoms transporto skaičius ima keistis jau nuo koncentracijos 0,01, būtent, didėja didėjant koncentracijai. Sulfatai duoda ne tokių pastovius transporto skaičius, kaip halogenų druskos. Galima manyti, kad to priežastimi yra didesnis sulfatų palinkimas prie kompleksų sudarymo kaip halogeninių druskų. Kadmio jodidas elgiasi visai keistai. Jodo iono transporto skaičius jau prie koncentracijos 0,5 N darosi didesnis už vienetą. Vadinasi, Cd kationai turi neigiamą transporto skaičių prie koncentracijų 0,5 N ir didesnių. Išaiškinti šitą skirtumą galima tik tuom, kad Cd turi didelį palinkimą kompleksus sudaryti ir būdamas surištas su tokiu kompleksiniu anionu slenka iš katodo srities į anodo sritį.

Kai dėl temperatūros įtakos į transporto skaičius, tai visi jie kylant temperatūrai, artinasi prie to paties skaičiaus 0,5.



Dalykas tas, kad kylant temperatūrai mažėja skysčio klampumas ir todėl auga ionų greitumas. Bet kadangi transporto skaičius yra santykis iono greitumo ir sumos dviejų ionų greitumo, tai šitas transporto skaičius kylant temperatūrai turi mažėti. Pasiekus pakankamai aukštą temperatūrą jau ir tirpaluose įvairių ionų transporto skaičiai išsilygina. Juo labiau reikia tai pasakyti apie druskas, pervestas į skystą būklę aukštomis temperatūromis. Ten visokie ionai pasižymi tuo pačiu transporto skaičiu 0,5.

Bet tai, kas čia pasakyta, liečia tik tuos ionus, kurių transporto skaičius paprastomis temperatūromis yra didesnis už 0,5, nes jeigu iono transporto skaičius paprastomis temperatūromis yra mažesnis už 0,5, tai kylant temperatūrai tasai transporto skaičius didėja kol nepasiekia vertės 0,5. Dalykas tas, kad lėtesnių ionų greitumo temperatūrinis koeficientas yra žymiai didesnis kaip greitesnių ionų greitumo temperatūrinis koeficientas. Todėl kylant temperatūrai dėl skysčio klampumo mažėjimo lėtesnių ionų greitumas auga smarkiau kaip greitesnių ionų greitumas. Vadinasi, pasiekus tam tikrą temperatūrą įvairių ionų greitumai turi išsilyginti. Bet tada įvairių ionų transporto skaičiai darosi lygūs 0,5.

Mes jau matėme 1 §, kad laidumas kylant temperatūrai dažniausiai auga tuo pačiu tempu kaip krinta tirpalo klampumas. Todėl suprantama, kad pasiekus tam tikrą žemą temperatūrą tirpalų klampumas darosi labai didelis (tirpalo skystumas darosi labai mažas) ir atitinkamai tirpalo laidumas darosi labai mažas. Pavyzdžiui, lyginamąjį tirpalo laidumą kaipo temperatūros funkciją galima išreikšti tokia empirine lygtimi:

$$l_t = l_{18} [1 + \alpha (t - 18) + (\alpha - 0,0177) 0,0177 (t - 18)^2].$$

Iš šitos lygties išeina, kad pasiekus temperatūrą  $-39^{\circ}\text{C}$  įvairių elektrolitų tirpalų laidumas darosi lygus 0. Taip ištikrųjų ir yra visais tais atvejais, kur galima buvo ataušinti tirpalą iki šitos temperatūros, nesusidarant ledui (aplamai nesusidarant kietai fazei). Įdomu, kad pagal Heydweiller'io apskaitymus vandens klampumas pasiekus temperatūrą  $-34^{\circ}$  darosi begalo didelis (vadinasi, smarkiai peršaldyto vandens klampumas). Tai reiškia, kad vandens skystumas šita temperatūra darosi lygus 0. Taigi laidumas pasiekia nulinę vertę beveik ta pačia

temperatūra, kuria klampumas pasiekia begalinę vertę\*). Išvada iš čia, kad apamai ionai yra asociuoti su vandeniu arba hydruoti ir todėl iono judėjimui priešinasi tik trinimas tarp vandens molekulių. Iš čia savaime išplaukia kita išvada, kad jeigu iono transporto skaičius paprasta temperatūra yra didesnis už 0,5, tai kylant temperatūrai tas transporto skaičius mažėja ir atbulai, jeigu iono transporto skaičius yra mažesnis už 0,5, tai kylant temperatūrai tas transporto skaičius didėja. Tai yra Noyeso - Falko išvada.

1 § mes jau paminėjome, kad Kohlrausch'as iš tapatybės temperatūrinių koeficientų laidumo ir klampumo įvairių elektrolitų tirpalų, priėjo prie išvados, kad apie kiekvieną ioną elektrolitinės traukos jėgos poveiky susidaro didesnė ar mažesnė vandens molekulių atmosfera ir todėl iono judėjimui priešinasi tik trinimas tarp vandens molekulių. Visi ionai yra smarkiai poliarinės dalelės. Antra vertus, vandens molekulė ir kitų tirpintuvų molekulės yra daugiau ar mažiau poliarinės. Taigi ionų įtakoje vandens molekulės orientuojasi pasisukdamos savo elektroteigiama dalimi į anionų pusę, o elektroneigiama dalimi į kationų pusę. Vadinasi, elektrostatinės jėgos poveiky šitos vandens molekulės, apamai tirpintuvo molekulės, didesniu, ar mažesniu skaičiumi, kuris pareina nuo iono elektrostatinio lauko stiprumo, apsupa ioną. Todėl pastaraisiais laikais atkreipta didesnio dėmesio į šią fenomeną, kuris vadinasi ionų hydracija, kada tirpintuvas vanduo, ir apamai ionų solvacija, nes elektrolitų dauguma tirpsta ir kituose tirpintuvuose ir elektrolitiniai disociuoja.

Priėmus šią nuomonę ir atliekant transporto skaičių nustatymą tenka skaitytis su tuom, kad vykstant elektrolizui vanduo arba kitas tirpintuvas nėra stacionarinėje būklėje, o perkeliamas su ionais katodo ir anodo link. Kadangi ta vandens atmosfera nėra to paties didumo įvairiems ionams, tai pasibaigus elektrolizui tam tikras vandens kiekis bus perkeltas arba į katodo sritį arba į anodo sritį ir todėl nustatant šitose srityse ionų koncentracijų pasikeitimus ir neatsižvelgiant į vandens perkėlimą gausime netikrus skaičius koncentracijų pasikeitimams. Vadinasi, aprašytu čia Hittorf'o metodu nustatyti

---

\*) Žiūr. anksčiau, 1 §.

transporto skaičiai bus netikri. Reikia dar turėti galvoje ir elektros endosmozės fenomeną — perkėlimą vandens elektrostadinių jėgų poveiky siauruose kanaluose arba membranose (diafragmose, žiūr. prof. Čepinskis, Cheminė pusiausvira, § 8, puslap. 215—218).

Pirmieji į šią vandens perkėlimą ionais atkreipė dėmesio Buchböck'as ir Washburn'as ir tikslu nustatyti tikrus ionų koncentracijų pasikeitimus rado reikalo nustatant transporto skaičius Hittorf'o metodu pridėti prie elektrolito tirpalo tam tikrą kiekį tos ar kitos indiferentiškos medžiagos, kaip, pav., manitas, manitolas, rezorsinolas, rafinoza ir panašių. Buchböck'as ir Washburn'as manė, kad šitos medžiagos neasociuojasi su ionais ir nedalyvauja ionų judėjime. Todėl nustatant iono koncentraciją iš atžvilgio į tokios indiferentiškos medžiagos kiekį prieš elektrolizą ir po elektrolizo, gaunama tikri ionų koncentracijų pasikeitimai ir iš čia apskaitomi tikri ionų transporto skaičiai. Paminėtos čia indiferentiškos medžiagos visos yra optiškai aktingos. Todėl pridėjus, sakysime, prie elektrolito tirpalo rafinozos, nustatomas tokio tirpalo šviesos poliariacijos plokštumos sukimo kampas prieš elektrolizą ir po elektrolizo ir iš čia apskaitoma relatyvus tos medžiagos koncentracijos pasikeitimas. Kadangi priimama, kad ta indiferentiška medžiaga ionų judėjime nedalyvauja, tai iš jos relatyvaus koncentracijos pasikeitimo sprendžiama apie perkeltą vandens kiekį ta ar kita linkme elektrolizo metu, o jau iš čia sprendžiama apie tikrą ionų koncentracijos pasikeitimą.

Paaškinsime šituos santykius pavyzdžiu. Tegu mes turime KCl tirpalą, kuriame yra 8,108% KCl ir 4,418% rafinozos. Per šią tirpalą perleidžiama 0,04974 F (faradejų) ir po elektrolizo titravimu konstatuojama, kad 103,21 gr. tirpalo anodo srityje turi 6,719 KCl gramų ir 4,661 gr. rafinozos. Šitam rafinozos kiekiui prieš elektrolizą atitiko  $8,108 \cdot \frac{4,661}{4,418} = 8,553$  gr. KCl. Vadinas, tikras KCl koncentracijos pasikeitimas dėl elektrolizo yra  $8,553 - 6,719 = 1,834$  gr. KCl. Šitam druskos KCl kiekiui yra ekvivalentingas  $1,834 \cdot \frac{39}{74,5} = 0,960$  gr. kalio. Vadinas, toksai šituo atveju yra kalio ionų koncentracijos pasikeitimas anodo srityje.

Jeigu vien tik kalio ionas būtų dalyvavęs elektros perkėlime, tai tada kalio ionų koncentracijos pasikeitimas būtų buvęs  $0,04974.39=1,940$  gr. kalio. Taigi tikras kalio ionų trans-

porto skaičius yra  $\frac{0,96}{1,94} = 0,495$ .

Vartojant šitą metodą tikriems transporto skaičiams surasti reikia vienok turėti galvoje, kad buvimas indiferentiškų medžiagų, vadinasi, tokių, kurios nedalyvauja elektros judėjime, nėra pakankamai įrodytas.

Panašiais bandymais galima nustatyti kiek tam tikras iono kiekis perkelia vandens. Taikindami tokio hydruoto iono judėjimui Stokeso formulę  $F=6\pi\eta rv$ , mes, nustatę iono greitumą, galime surasti hydruoto iono stipiną  $r$ . Antra vertus, X-spindulių spektrografas duoda progos nustatyti įvairių ionų stipiną  $r_0$  kietoje būklėje (kristaluose). Taigi tokiu būdu mes galime surasti skirtumą tarp hydruoto iono tūrio ir nehydruoto iono tūrio, būtent  $\frac{4}{3}\pi (r^3-r_0^3)$ . Tai bus iono vandens atmosferos tūris. Padalinę šitą tūrį į vandens molekulės tūrį surasime iono hydracijos laipsnį, kitaip sakant, skaičių vandens molekulių, asociuotų su vienu ionu.

Darant šituos apskaitymus reikia turėti galvoje, kad vandens molekulės iono atmosferoje elektrostatinėmis jėgomis yra smarkiai suspaustos ir todėl iono atmosferos vandens tankumas yra didesnis kaip paprasto vandens tankumas. Ulichas, kuris nurodytu čia būdu apskaičiavo įvairių ionų hydracijos laipsnį, atsižvelgė į vandens tankumo padidėjimą dėl elektrostrikcijos. Iš šios lentelės matyti, santykiai tarp perkeltos vandens, netikro arba Hittorf'o transporto skaičiaus, tikro transporto skaičiaus ir transporto skaičiaus prie begalinio praskiedimo. Lentelės duomenys liečia normalinius elektrolitų tirpalus ir anionų transporto skaičius temperatūra  $18^\circ\text{C}$ .

Iš šitos lentelės mes matome, kad Hittorf'o transporto skaičiai arba aplamai netikri transporto skaičiai yra didesni kai tikri transporto skaičiai, o šie pastarieji didesni kaip transporto skaičiai begaliniam praskiedimui. Išimtį sudaro kalio chloridas, kurio tikras transporto skaičius yra toks pat, kaip

| Elektrolitas                    | Vandens<br>perkelimas | Hittorfo<br>transporto<br>skaičius | Tikras skaičius | Transporto<br>skaičius<br>begaliniam<br>praskiedimui |       |
|---------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------|-------|
| HCl                             | 0,28                  | 0,156                              | 0,151           | 0,150                                                | 0,172 |
| "                               | 0,37                  | 0,156                              | 0,149           |                                                      |       |
| LiCl                            | 1,5                   | 0,739                              | 0,711           | 0,711                                                | 0,662 |
| "                               | 1,4                   | 0,739                              | 0,713           |                                                      |       |
| "                               | 1,6                   | 0,739                              | 0,710           |                                                      |       |
| NaCl                            | 0,81                  | 0,637                              | 0,622           | 0,619                                                | 0,601 |
| "                               | 0,82                  | 0,637                              | 0,622           |                                                      |       |
| "                               | 0,85                  | 0,637                              | 0,621           |                                                      |       |
| "                               | 1,0                   | 0,637                              | 0,619           |                                                      |       |
| "                               | 1,4                   | 0,637                              | 0,611           | 0,504                                                | 0,503 |
| KCl                             | 0,60                  | 0,514                              | 0,503           |                                                      |       |
| "                               | 0,57                  | 0,514                              | 0,503           |                                                      |       |
| "                               | 0,47                  | 0,514                              | 0,505           |                                                      |       |
| "                               | 0,47                  | 0,514                              | 0,509           |                                                      |       |
| $\frac{1}{2}$ MgCl <sub>2</sub> | —0,08                 | 0,709                              | 0,710           |                                                      | 0,593 |
| $\frac{1}{2}$ CaCl <sub>2</sub> | —0,20                 | 0,686                              | 0,690           |                                                      | 0,562 |
| NaBr                            | 2,2                   | 0,642                              | 0,601           |                                                      | 0,608 |
| KBr                             | 0,84                  | 0,532                              | 0,516           |                                                      | 0,511 |
| $\frac{1}{2}$ MgJ <sub>2</sub>  | 0,67                  | 0,670                              | 0,682           |                                                      | 0,578 |
| $\frac{1}{2}$ CaJ <sub>2</sub>  | 0,92                  | 0,537                              | 0,654           |                                                      | 0,566 |

ir transporto skaičius begaliniam praskiedimui. Halogenų hidridų ir šarminių žemės metalų halidų tikrieji transporto skaičiai smarkiau skiriasi tarp savęs kaip netikrieji transporto skaičiai. Ženklas — reiškia vandens perkėlimą teigiamai srovei priešinga kryptimi.

Riesenfeld'as ir Reinhold'as manė, kad transporto skaičiai, nustatyti begaliniam praskiedimui, yra tikrieji skaičiai, tuo tarpu, kaip transporto skaičiai, nustatyti didesnėms tirpalų koncentracijoms reikalingi yra pataisos dėl vandens perkėlimo ionais.

Dėl indiferentiškų medžiagų netikrumo Remy, Reisener, Baborowskis, Wagneris ir kiti tyrinėtojai mėgino nustatyti tikrus transporto skaičius nevartodami indiferentiškų medžiagų ir atskaitydami skysčio tūrio pasikeitimus elektrodų srityse per elektrolizą graduotais kapiliariniais vamzdžiais, prijungtais prie anodo ir katodo sričių. Remy ir Reisener'is iš pradžios dar vartojo tarpinį želatinuotą skystimą tarp anodo ir katodo

srities, išeidami iš to, kad tokios rūšies diafragma trukdo difuzijos ir konvekcijos srovės (trukdo susimaišymą), bet pasižymi tuo pačiu klampumu kaip tirpalo klampumas ir todėl ionų judėjimas per tokį tarpinį gelį yra toks pat kaip ir skystame tirpale. Baborowski's ir Wagner'is vartojo iš pradžios membranas iš pergamentinio popierio anodo ir katodo sritims perskirti. Bet paskum visi paminėti čia tyrinėtojai įsitikino, kad membranos, ypač iš želatinuotų skysčių, turi įtakos į transporto skaičių. Už vis mažiau įtakos turi membrana iš pergamentinio popierio. Visi šitie tyrinėtojai atsižvelgė ir į elektros endosmozės fenomeną ir padarė dėl to fenomeno reikalingas pataisas, kad gavus tikresnius transporto skaičius. Reikia pasakyti, kad vienu ar kitų iš čia paminėtų metodų nustatyti tikrieji transporto skaičiai nevisuomet sudera ir kai kada pasireiškia net itin žymūs skirtumai.

Paminėsime čia dar, kad Remy ir Reisener'is tais atvejais, kada elektrolite buvo organinis kationas, pastebėjo, kad normaliniuose tirpaluose vanduo perkeliamas teigiamai srovei priešinga kryptimi, vadinasi organiniai kationai ir apamai dideli organiniai ionai mažai perkelia vandens arba visai neperkelia. Todėl turint, pavyzdžiui, anilino chlorido tirpalą ir atsižvelgiant į tai, kad anilino kationas neperkelia vandens, galima nustatyti vandens perkėlimą Cl ionais. Tad paėmus KCl arba NaCl tirpalus galima nustatyti vandens perkėlimą natrio kationais ir kitais kationais.

Priimsime, kad su anionu asociuojasi  $N_a$  vandens molekulių, o su kationu  $N_k$  ir tegu aniono transporto skaičius bus  $n$ . Tad srovės perkeltas vandens kiekis  $x = nN_a - (1 - n)N_k$ , nes kationai ir anionai perkelia vandenį priešingomis kryptimis. Taigi, nustatčius tą ar kita kryptimi srovės perkeltą vandenį ir prileidus, kad vandenilio ionas visai neperkelia vandens, pasirėmus čia duota lygtimi galima apskaičiuoti įvairiems ionams relatyvę hydraciją.

Priimsime toliau, kad mūsų tirpale ant  $a$  molekulių vandens priseina 1 gr. ekvivalentas elektrolito. Tad praleidus per šitą elektrolitą 1 faradejų elektros anodo srityje mes turėsime:  $1 + n$  gr. ekvivalentų elektrolito, jeigu netikras aniono transporto skaičius (Hittorf'o skaičius)  $n$ . Bet tai reiškia, kad į anodo sritį bus perkeltas ir tam tikras vandens kiekis, sakysi-

me  $x$ . Tad šitoje srityje mes turėsime  $a+x$  vandens molekulių ir todėl šitam vandens kiekiui atitiks ne  $1+n$  elektrolito ekvivalentų, o  $1+n+\frac{x}{a}(1+n)=1+n+\frac{x}{a}+n\frac{x}{a}$ .

Bet  $n$  trupmena ir  $\frac{x}{a}$  trupmena. Taigi, atmetant paskutinį narį turėsime:  $1+n+\frac{x}{a}$  gr. ekvivalentų elektrolito anodo srityje.

Tegu tikrasai aniono transporto skaičius bus  $n_0$ . Tad srovės perkeltas vandens kiekis  $x=n_0N_a-(1-n_0)N_k$ . Todėl operuojant su tikruoju transporto skaičiumi po elektrolizo anodo srityje turėsime  $1+n_0$  gr. ekvivalentų elektrolito, skaitant  $a+x$  molekulėms vandens. Mes galime dabar parašyti tokią lygtį:  $1+n_0=1+n+\frac{x}{a}$ , iš kur seka:  $n=n_0-\frac{x}{a}$  (santykis tarp Hittorf'o ir tikrojo transporto skaičių)

Jeigu mes turime 1 gr. ekvivalentą elektrolito  $a$  moliuose vandens, tai koncentracija  $C=\frac{1}{a}$  ir paskutinė lygtis perrašoma taip  $n=n_0-xC$ . Diferencijuodami šią lygtį gausime:  $\frac{dn}{dC}=x$ . Taigi atidėdami koncentracijas abscisėmis ir nustatytus toms koncentracijoms Hittorf'o transporto skaičius ordinatėmis, iš kreivės  $n=f(C)$  šlaito surasime visą perkeltą ta ar kita kryptimi vandens kiekį  $x$ . Tai yra tiksliausias metodas ionų hydracijos laipsniui nustatyti.

Iš analizo panašių kreivių galima padaryti šias išvadas:

1) kada anionas dideliems praskiedimams yra greitesnis už kationą, tai paprastai kationas yra smarkiau hydruotas kaip anionas;

2) tokiais atvejais didėjant koncentracijai paprastai didėja ir transporto skaičius.

Priimant, kad hydruotas ionas apsuptas sferiniu vandens sluoksniu ir apskaitant pagal Stokeso formulę šito sluoksnio tūrį, kaip jau anksčiau parodyta, galima surasti iono hydracijos laipsnį, jeigu paties iono tūris sulyginoti su vandens atmosferos tūriu toks mažas, kad jį galima atmesti. Šiaip jau

galima apskaityti tik relatyvius ionų hydracijos skaičius. Tegu dviejų hydrutų ionų stipinai bus  $r_1$  ir  $r_2$  ir tų ionų judrumai arba laidumai  $U_1$  ir  $U_2$ . Tad, einant Stokeso formule, mes turime

santykį:  $\frac{U_1}{U_2} = \frac{r_2}{r_1}$ . Antra vertus, jeigu vandens molekulių skaičiai, kurie asociuojasi su tais ionais yra  $N_1$  ir  $N_2$ , tai einant

tuo pačiu Stokeso dėsnio, mes turime santykį:  $\frac{N_1}{N_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}$ .

Vadinasi,  $\frac{N_1}{N_2} = \frac{U_2^3}{U_1^3}$ . Taigi prileidus, kad begaliniam praskiedimui vandenilio ionas visai neasociuotas su vandeniu, iš ionų judrumo arba laidumo surandama šie ionų hydracijos skaičiai:  $H^+$ , 0;  $OH^-$ , 10;  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ , 20;  $NO_3^-$ , 25;  $Ag^+$ ,  $ClO_3^-$ , 35;  $\frac{1}{2} Cd$ ,  $\frac{1}{2} Cu$ ,  $Na^+$ , 70;  $Li^+$ , 150.

Išsina visai kiti skaičiai, jeigu ionų hydraciją apskaitinėti pagal anksčiau duotą lygtį

$$n N_a - (1-n) N_k = x \text{ arba } N_a - \frac{1-n}{n} N_k = \frac{x}{n}.$$

Buchböck'as ir Washburn'as nustatė šitą skaičių šiems elektrolitams:

| $\frac{x}{n}$ | HCl            | KCl   | NaCl  | LiCl  |
|---------------|----------------|-------|-------|-------|
|               | —1,42 iki 1,52 | —1,27 | —1,24 | —2,05 |

Pusétino praskiedimo tirpaluose manoma, kad vandenilio ionas yra asociuotas su viena vandens molekule. Vadinasi, neperdaug praskiestuose tirpaluose mes turime:  $H^+ + H_2O = (H_3O)^+$ . Tai iš analogijos su amonio ionu  $H^+ + NH_3 = NH_4^+$ . Prisilaikant šitos nuomonės apskaitome  $Cl$ iono hydracijos laipsnį iš  $\frac{x}{n}$  dėl  $HCl$  tirpalo (paimsime 0,1 N tirpalą) pa-

gal lygtį:  $N_a - \frac{1-n}{n} N_k = -1,47$ , iš kur seka:



$$N_2 = -1,47 + \frac{1-n}{n} = -1,47 + \frac{0,84}{0,16} = -1,47 + 5,25 = +3,78$$

arba apskritai 4. Taigi, jeigu vandenilio kationas asociuotas su viena vandens molekule, tai Cl anionas asociuotas su 4. Apskai-  
tant čia nurodytu būdu hydracijos laipsnį mes gauname tokius  
skaičius:  $H^+$ , 1;  $K^+$ , 5;  $Na^+$  8;  $Li^+$  14;  $Cl^-$ , 4.

Richard'as Lorenz'as apskaito hydruotų ionų stipinus pa-  
gal formulę:  $r=8,15 \frac{10^{-9}}{U_{\eta}}$  (\*). Čia r išreiškta cm., U iono judru-  
mas arba laidumas pagal Kohlrausch'ą ir  $\eta$  tirpalo klampumas  
absoliutiniais vienetais. Iš šitos formulės išeina hydruotų ka-  
tionų stipinai tokio pat didumo kaip atomų stipinai. Išimtį su-  
daro tik ličio ionas, kuris turi du syk didesnę stipiną kaip jo  
atomas. Taigi iš Lorenz'o apskaitymų išeina, kad tik Li ionai  
yra hydruoti, o kiti nehydruoti. Aplamai su didesniais ionais,  
ypač su neorganiniais anionais, įvairūs hydracijos laipsnio ap-  
skaitymai nebesudera ir todėl hydracijos ionų klausimas neturi  
dar šiandien pakankamai tvirtų pagrindų. Lindemanas net ma-  
no, kad jokios ionų hydracijos nėra, kad ionai suteikia tiktai  
tam tikrą judėjimo momentą vandens arba tirpintuvo moleku-  
lėms savo judėjimo kryptimi ir todėl srovė perkelia tam tikrą  
kiekį vandens ta ar kita kryptimi, o ne todėl, kad ionai asociuoti  
su vandens molekulėmis. Lindemano nuomone, lengvesni ionai  
suteikia didesnę judėjimo momentą vandens molekulėms ir to-  
dėl susidaro toks įspūdis, kad lengvesni ionai aplamai yra dau-  
giau hydruoti negu sunkesni ionai. Dėl tos pačios priežasties  
patys sunkieji ionai atrodo visai nehydruoti.

Jeigu elektrolito tirpalo koncentracija yra C ir disociaci-  
jos laipsnis  $\alpha$ , tai kaip parodyta 1 § ekvivalentingas tokio tir-  
palo laidumas yra:

$$\lambda = C_{\alpha} (u+v) F = C_{\alpha} (U+V),$$

nes  $uF=U$  ir  $vF=V$ . u ir v reiškia ionų absoliutinius greitu-

---

\*) Žiūr. toliau, ionų didumas.

mus, o  $U$  ir  $V$  reiškia ionų judrumus arba laidumus. Kadangi elektrolito laidumas yra adityvus dydis (yra kationų ir anionų laidumų suma), tai kationų laidumas  $\lambda_k = C_\alpha F u$  ir anionų laidumas  $\lambda_a = C_\alpha F v$ . Bet iš elektrolito ekvivalentingo laidumo lygties išeina:  $C_\alpha F = \frac{\lambda}{u+v}$ . Atsižvelgiant į tai, gauname tokias lygtis anionų ir kationų judrumams arba laidumams:

$$\lambda_a = \lambda \frac{v}{u+v} = n_a \lambda \quad \text{ir} \quad \lambda_k = \lambda \frac{u}{u+v} = n_k \lambda = (1 - n_a) \lambda.$$

Bet kadangi čia paimti transporto skaičiai yra netikri, tai ir išreikšti tokiu būdu ionų laidumai yra netikri. Vadinasi, reikia juos pataisyti. Pažymėsime tikrus transporto skaičius kationui ir anionui iš eilės ženklais  $n_k^0$  ir  $n_a^0$ . Tegu, esant elektrolito koncentracijai  $C$ , teikiama srovė perkelia iš viso  $N_w$  molių vandens skaitant 1 elektrolito gr. ekvivalentui. Tad mes turime tokius santykius tarp tikrųjų ir netikrųjų transporto skaičių:

$$n_k^0 = n_k + CN_w \quad \text{ir} \quad n_a^0 = n_a - CN_w.$$

Pažymėsime tikrą kationo laidumą arba judumą ženklu  $\lambda_k^0 = U_0$ . Tad  $U_0 = n_k^0 \lambda$  ir atsižvelgdami į ką tik duotą santykį tarp netikrųjų ir tikrųjų transporto skaičių turime:

$$U_0 = (n_k + CN_w) \lambda = n_k \lambda + CN_w \lambda$$

ir kadangi  $n_k \lambda = U$  (netikras judrumas), tai  $U_0 = U + CN_w \lambda$ . Taip pat tikram aniono judrumui išeina  $V_0 = V - CN_w \lambda$ .

Ši lentelė rodo skirtumą tarp tikrųjų ir netikrųjų ionų laidumų normaliniuose tirpaluose temperatūra 18°.

| Elektrolitas | $\lambda$ | $\eta$  | $U$   | $U_0$ | $U_\eta$ | $U_{0\eta}$ |
|--------------|-----------|---------|-------|-------|----------|-------------|
| KCl          | 98,3      | 0,01055 | 50,53 | 49,54 | 0,533    | 0,523       |
| NaCl         | 74,3      | 0,00116 | 47,33 | 45,99 | 0,549    | 0,533       |
| KBr          | 100,6     | 0,01031 | 53,52 | 51,91 | 0,552    | 0,535       |
| NaBr         | 78,1      | 0,01145 | 50,14 | 46,94 | 0,574    | 0,537       |

Skirtumas tarp tikrųjų ir netikrųjų ionų judrumų, kaip rodo lentelė, sudaro nuo 2 iki 3%. Kadangi ionų judrumas yra atvirkščiai proporcingas tirpalo klampumui, tai sandauga  $U_\eta$

turi būti pastovus dydis. Lentelė rodo, kad šita sandauga imant tikruosius ionų laidumus yra daug pastovesnė kaip imant netikruosius laidumus.

Užsiimsime dabar absoliutinio ionų greitumo klausimu. Priskiriant ionui absoliutinį greitumą  $u$ , prileidžiame, kad tas ionas visą laiką yra laisvas. Tuo tarpu ionai tirpale yra toje pačioje judėjimo būklėje kaip dujų molekulės, tai reiškia, kad tarp ionų įvyksta susidūrimai ir kaipo tų susidūrimų vaisius ionų asociacija. Taigi tenka kalbėti apie atsitiktiniai vidutinį laiką, per kurį ionai yra laisvi. Nesunku suvokti, kad tas statistiniai vidutinis laikas iš esmės sutampa su elektrolito disociacijos laipsniu  $\alpha$ . Todėl efektingas iono greitumas yra  $\alpha u$ .

Pažymėjus ionų judrumus arba laidumus begaliniam praskiedimui ženklais  $U$  ir  $V$  turime  $C(U+V)=CF(u+v)$ . Čia  $C$  reiškia iono koncentraciją, o  $u$  ir  $v$  ionų absoliutinius greitumus, kada potencialo gradientas yra 1  $\frac{\text{voltas}}{\text{cm.}}$ . Taigi turime  $U+V=F(u+v)$  arba  $U=Fu=96500 u$  ir  $V=Fv=96500 v$ . Iš čia turime:  $u = \frac{1}{96500}$ .  $U=0,00001036 U$ . Taip pat  $v=0,00001036 V$ .

Vienas iono gr. ekvivalentas yra surištas su 9650 absoliutinių elektromagnetinių vienetų elektros, o 1 voltas yra  $10^8$  absoliutinių vienetų. Taigi viršum pažymėti ženklai  $u$  ir  $v$  ionų greitumai atitinka jėgai  $9650 \cdot 10^8$  dinų. Todėl  $\frac{9650 \cdot 10^8}{u}$  ir  $\frac{9650 \cdot 10^8}{v}$  yra jėgos, išreikštos dinomis, reikalingos tam, kad suteikti ionų gr. ekvivalentams vieneto greitumą (greitumą 1 cm. per sekundę). Iš čia seka, kad vieneto jėgos poveiky (1 dinos poveiky) ionų greitumai yra  $\frac{u}{9650 \cdot 10^8}$  ir  $\frac{v}{9650 \cdot 10^8}$ .

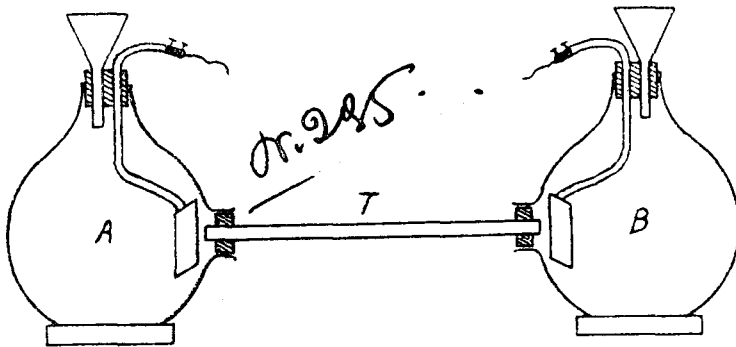
Kadangi 1 gramas yra tolygus jėgai 981 dinų, tai išreikšiant kilogramais jėgą, reikalingą suteikti ionui greitumo vieneta, turėsime:

$$\frac{9650 \cdot 10^8}{u \cdot 1000 \cdot 981} = \frac{9650 \cdot 10^5}{981 u} = \frac{9,8 \cdot 10^5}{u}$$

ir anionui  $\frac{9,8 \cdot 10^5}{v}$ . Tai yra jėgos kilogramais, veikiančios ionų gr. ekvivalentus. Jeigu kationo gr. ekvivalentas  $K$ , o anio-

no A, tad jėgos kilogramais veikiančios 1 ionų gramą yra  $\frac{9,8 \cdot 10^5}{K_u}$  ir  $\frac{9,8 \cdot 10^5}{A_v}$ . Pažiūrėsime, pavyzdžiui, koki jėga, išreikšta kilogramais, reikalinga, kad suteikti greitumo vienetą 1 gramui kalio iono. Tam ionui  $u=0,00066$  cm. per sekundę, o  $K=39$ . Taigi kalbama jėga kilogramais yra  $\frac{9,8 \cdot 10^5}{39 \cdot 0,00066} = 38 \cdot 10^6$  (38 milijonai kilogramų). Taigi mes matome, kad reikalingos yra milžiniškos jėgos suteikti 1 gr. iono greitumo vienetą ir todėl darosi suprantami tie labai maži ionų greitumai, kurie konstatuojami įvairiuose tirpaluose. Galima sakyti, kad ionai ne slenka, bet labai pamaži šliaužia dėl nepaprastai didelių pasipriešinimo jėgų, kurias jiems tenka nugalėti.

Nepaisant labai mažų ionų greitumų tam tikromis sąlygomis galima tiesioginiai sekti ionų judėjimą, sekant skiriančio du tirpalu rubežiaus arba skiriančios tuos tirpalus ežios judėjimą, o jau iš judėjimo greitumo galima surasti iono transporto



12 pieš.

skaičių. Taigi be anksčiau aprašytų metodų transporto skaičiui surasti (Hittorf'o gravimetrinio metodo ir Kohlrausch'o laidumo metodo) yra dar trečias tiesioginis metodas, kuris remiasi rubežiaus tarp dviejų tirpalų slenkimo stebėjimu. Šią metodą pirmutinis pavartojo didis britų fizikas Oliver'as Lodge'as. Jo aparatą tam tikslui atvaizduoja 12 pieš. Mes čia turime du didelius indus A ir B su tubusais. Su tų tubusų pagelba galima sujungti abudu indu gulščiu stiklo vamzdžiu T diametro ne-

daugiau kaip 0,5 cm. Per kamščius į abudu indus įvedami du platinos elektrodai, kurių kotai užlenkti taip, kad elektrodų paviršiai būtų arti tubusų. Su pagalba kostuvėlių abudu indai užpildomi silpnu sieros rūkšties tirpalu. Prieš užpildant indus A ir B rūkšties tirpalu, gulščias vamzdis T išimamas ir užpildomas užkišus vieną jo galą, šiltu tirpalu želatinos ir NaCl vandenį. Želatina tirpsta karštam vandeny ir ataušus tam vandeniui virsta geliu (drebuliais). Vieton želatinos dar geriau imti agar-agarą, nes tai aplanai švaresnė medžiaga. Dalykas tas, kad želatinos arba agar-agarų gelis reiškia tokį pat pasipriešinimą jonų judėjimui kaip skystas vanduo. Antra vertus, sustingusi želatina arba agar-agaras neprileidžia gravitacijos ir konvekcijos srovių, kurios paprastai sudarko (išplečia) tą sluoksnį, kurio judėjimas sekamas. Prie NaCl pridėjama keletas lašų fenol-ftaleino su trupučiu šarmo, taip kad tirpalas NaCl ir želatinos vandeny nusidažo raudonai. Užpildžius vamzdį T tokiu tirpalu ir palaukus, kol želatina arba agar-agaras sustings, tuo vamzdžiu dabar sujungiami indai A ir B, kaip rodo 12 pieš. ir indai užpildomi silpnu sieros rūkšties tirpalu. Aparatas sujungiamas su akumuliatorių batarėja arba kitu srovės šaltiniu, sakysime, taip, kad inde A anodas, o B katodas. Voltažas turi būti nemažesnis kaip 40 voltų. Dažnai voltažas reikalingas žymiai didesnis, kas pareina nuo to, kokio ilgio ir kokio diametro vamzdis T. Einant srovei, vandenilio kationai slenka per vamzdį T nuo anodo A į katodą B. Bet tame vamzdyje vandenilis susitinka su hidroksilo ionais, kurių yra perteklius, nes prie tirpalo pridėta truputis šarmo. Taigi toje vietoje, kur į vamzdį įeina iš sieros rūkšties vandenilio ionai įvyksta neutralizacijos reakcija:  $H^+ + OH^- = H_2O$  ir šarminė raudona spalva toje vietoje išnyksta. Taigi matosi aiškus rubežius tarp raudonai nudažytos gelio dalies ir nenudažytos gelio dalies. Šitas rubežius, einant srovei, slenka ir to slenkimo greitumą, aprūpinus vamzdį T škala iš milimetrinio popierio, galima sekti. Aišku, kad to rubežiaus greitumas bus tas pats kaip vandenilio jonų greitumas. Tegu per laiką  $t$  rubežius pasistūmė į katodo pusę per  $l$  cm. ir tegu potencialo gradientas yra  $\frac{\Delta P}{L}$  (čia  $\Delta P$  reiškia pridėtą prie elektrodo elektrovaromąją jėgą, o  $L$  cm. atokumas tarp anodo ir katodo). Tad van-

denilio iono greitumas, skaitant potencialo gradientui 1 voltas per 1 cm. bus  $u = \frac{1}{t} \cdot \frac{L}{\Delta P}$ . Tokiu būdu Lodge'as rado vandenilio ionų absoliutinį greitumą 0,0026 cm. per sekundę, o iš Kohlrausch'o laidumo matavimų išeina 0,0032 cm. per sekundę.

Pastaraisiais laikais Lodge'o metodas buvo daug vartojamas. Yra to metodo keletas variantų. Pasinaudoję tuo pačiu 12 pieš. aprašysime čia dar K ir Cl ionų greitumo matavimus, kuriuos atliko Masson'as 1899 metais. Gulščias vamzdis T buvo užpildytas Masson'o želatinos arba agar-agaro ir KCl tirpalu karštame vandeny, nepridedant fenol-ftaleino su šarmu, taip kad sustingus tirpalui jis buvo skaidrus kaip stiklas. Indą A Masson'as užpildė mėlynu  $\text{CuSO}_4$  tirpalu, o indą B geltonu  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  tirpalu.  $\text{CuSO}_4$  tirpalo spalva pareina nuo vario ionų mėlynos spalvos, o kali chromato geltona spalva nuo  $\text{CrO}_4^{=}$  anionų geltonos spalvos. K ir Cl ionai bespalviai. Taigi, pridėjus prie elektrodų A ir B pakankamo didumo elektrovaromąją jėgą, bespalviai kalio ionai ir tuoju užpakaly mėlyni vario ionai slinks per vamzdį T nuo A į B, o bespalviai Cl ionai ir tuoju užpakaly geltoni  $\text{CrO}_4^{=}$  anionai slinks iš B į A. Galima parinkti tirpalų koncentracijas taip, kad rubežius tarp mėlynos ir nenudažytos gelio dalies vamzdyje T, lygiai kaip tarp geltonos ir nenudažytos dalies tam pačiam vamzdy bus griežtas, nepaplitęs. Kadangi mes turime gelį vamzdy T, tai tas rubežius nebus sudarkytas gravitacijos arba konvekcijos srovėmis. K ionus seks Cu ionai todėl, kad K ionai greitesni, o antra vertus,  $\text{CuSO}_4$  tirpalo lyginamoji varža yra didesnė kaip KCl tirpalo lyginamoji varža, ir todėl potencialo gradientas, kuris veikia Cu ionus, yra didesnis kaip tas, kuris veikia K ionus. Todėl  $\text{CuSO}_4$  tirpale Cu ionai įtakoje didesnio potencialo gradiento slenka greičiau kaip K ionai, bet patekę į gelį Cu ionai patenka mažesnio potencialo gradiento įtakon ir todėl jų greitumas automatiškai išsilygina su K ionų greitumu. Bet vis tiek Cu ionai pasilieka užpakaly K ionų, tiksliai rubežius nepaplinta. Tas pats reikia pasakyti apie Cl ir  $\text{CrO}_4$  anionus iš kitos aparato pusės. Vadinasi, Masson'o eksperimente Cu kationai funkcionuoja kaip indikatorius K kationams, o  $\text{CrO}_4$  anionai kaip indikatorius Cl anionams. Nenudažyta gelio dalis visą laiką pasilieka tos pačios sudėties, taip kad KCl disociacijos laipsnis ir poten-

cialo gradientas, kuris veikia tą gelio dalį, nesikeičia eksperimento metu. Todėl K ionai iš vienos pusės ir Cl ionai iš kitos pusės slenka to paties potencialo gradiento įtakoje ir aišku, kad santykis tarp atokumų, kuriais per tam tikrą laiką  $t$  pasiliks iš dešinės į kairę pusę geltonos spalvos rubežius ir iš kairės į dešinę pusę mėlynos spalvos rubežius, bus lygus Cl ir K ionų greičio santykiui. Tokiu būdu surandama  $\frac{v_{Cl}}{u_K}$ , o jau iš čia gaunama  $\frac{v_{Cl}}{u_K + v_{Cl}}$ . Tai yra Hittorf'o transporto skaičius anionams. Taip pat surandamas Hittorf'o transporto skaičius kationams.

Kadangi čia Cu ionai tuoju seka K ionus, o  $CrO_4$  anionai Cl anionus, tai išeina, kad mes čia turime tuos pačius greičius iš vienos pusės Cu ir K kationams, o iš antros pusės  $CrO_4$  ir Cl anionams. Dalykas vienok tas, kad potencialų gradientai, kurie veikia vario ir  $CrO_4$  ionus, skiriasi nuo potencialų gradientų, veikiančių K ir Cl. ionus ir todėl apskaitant absoliutinius greičius potencialo gradientui 1 voltas per 1 cm. išeis skirtingi greičiai. Kaip jau anksčiau paaiškinta, sakysime, vario ionas, peržengęs rubežių, pateks į mažesnio potencialo gradiento sferą, todėl jo greičius automatiškai susilygins su K iono greičiu. Vadinasi, jis tuoju grįš į rubežiaus plokštumą, o mėlynoje dalyje potencialo gradientas yra kitoks kaip skaidrioje gelio dalyje.

Paminėsime čia dar vieną Lodge'o principo variantą, kada kationai ir anionai, slenkdami priešingomis kryptimis, susidūrę sudaro precipitatą, kaip, pavyzdžiui,  $Ag^+$  ir  $Cl^-$ . Imamas vertikalis cilindris, apatinė jo dalis užpildoma sunkesniu  $AgNO_3$  tirpalu, vidurinė cilindro dalis užpildoma tokio pat lyginamojo svorio  $KNO_3$  tirpalu, o viršutinė lengvesniu KCl tirpalu. Iš apačios į cilindrį įleidžiamas platinos anodas, o iš viršaus platinos katodas. Paleidus srovę  $Ag^+$  ionai slenka aukšty, o  $Cl^-$  ionai žemyn ir jiems susitikus vyksta reakcija:  $Ag^+ + Cl^- = AgCl$ . Susidaro susitikimo vietoje sidabro chlorido precipitatas. Aišku, kad atokumai nuo anodo ir katodo iki plokštumos, kurioje susidaro precipitetas bus atvirkščiai proporcingi ionų greičiams. Taigi ir šituo metodu nustatomas ionų greičių santykis ir iš čia transporto skaičius. Šituo atveju galima

apseiti ir be gelio. Pirmutinis Wheatham vartojo skystus tirpalus, parinkdamas jų koncentracijas taip, kad išeitų tie patys lyginamieji svoriai. Taigi tokie du tirpalai, patalpinti vertikaliai cilindry, griežtai bus perskirti rubežine plokštuma, kuri bus aiškiai matoma dėka šviesos lūžimo koeficientų skirtumo ir tuo pačiu laiku bus eliminuotos gravitacijos ir konvekcijos srovės. Vadinasi, Wheatham'o metodu galime sekti judėjimą ir nenudažytų ionų, nes galima sekti aiškiai matomo rubežiaus tarp dviejų tirpalų judėjimą. Reikia dar pasirūpinti, kad ir abiejų tirpalų lyginamosios varžos būtų tos pačios, nes tada ir potencialų gradientai bus tie patys. Žinoma, nevisuomet galima išpildyti šitas sąlygas, bet tais atvejais, kada galima išpildyti, Wheatham'o metodas yra vienas iš geriausių.

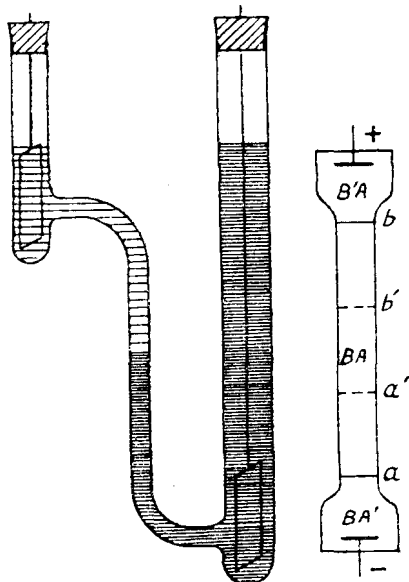
Slenkančio rubežiaus teorija yra itin paprasta. Tegu tūryje V cm. yra 1 gr. ekvivalentas elektrolito ir tegu transporto skaičius to elektrolito n. Tad perėjus per tirpalą 1 F rubežius tarp dviejų tirpalų pasistums per tūrį nV, sakysime, anodo kryptimi, jeigu n yra aniono transporto skaičius. Jeigu per elektrolitą pereis Q kulonų, tai tada rubežius tarp dviejų tirpalų pasistums anodo link per

tūrį  $V_Q = \frac{n V Q}{F}$ , iš kur seka:

$$n = \frac{V_Q F}{V Q}$$

Taigi šituo atveju reikia sekti rubežiaus perstumą per tam tikrą laiką ir reikia išmatuoti perėjusį per tą laiką elektros kiekį Q. Bet yra Wheatham'o metodo variantas, kur visai nėra reikalo žinoti perėjusį per elektrolitą elektros kiekį Q. Tai yra vadinamas dviejų rubežių metodas.

Paaškinsime šitą metodą pasirinkę 13 pieš., kuris schematiškai atvaizduoja atitinkamą aparatą. Mes čia turime trijų elektrolitų tirpalus BA, B'A ir BA'. Tie trys tirpalai patalpinti



13 pieš.



cilindery taip, kad to cilindero vidurinę dalį užima elektrolitas BA. Cilindero apatinę dalį užima sunkesnis elektrolitas BA', kuris su viduriniu elektrolitu turi bendrą kationą, o cilindero viršutinę dalį užima elektrolitas B'A, kuris turi bendrą anioną su viduriniu elektrolitu. Šitas viršutinis tirpalas yra lengvesnis už vidurinį tirpalą. Taigi mes čia turime du rubežius b ir a. Cilindero vidurinė dalis yra siaura, beveik kapiliaras. Taigi elektrolito BA tirpalas užima už vis ilgesnę cilindero dalį. Paleidus srovę, kaip rodo 13 pieš., anionai A slenks žemyn, o kationai B slenks aukšty. Vadinasi, rubežius b slenks žemyn, o rubežius a slenks aukšty ir per tam tikrą laiką atsidurs padėtyse b' ir a'. Aišku kad santykis  $\frac{aa'}{aa' + bb'}$  bus vieno iš ionų trans-

porto skaičius. Panašiai surandama antrojo iono transporto skaičius. Kad rubežiai a ir b pasiliktų griežti, būtina sąlyga, kad kationų B' ir anionų A' greitumai būtų mažesni kaip kationų B ir anionų A greitumai. Aplamai, rubežiai nebus sudar-

kyti ir pasiliks griežti, jeigu bus išlaikyta sąlyga  $\frac{C}{n} = \frac{C'}{n'}$ .

Cia C ir C' reiškia priešakinio ir užpakalinio ionų koncentracijas, o n ir n' reiškia tų dviejų ionų transporto skaičius. Šituo metodu kai kurių ionų transporto skaičiai išmatuoti Denison'o ir Steele.

Sekant dviejų rubežių plokštumų slenkimą, tenka atsižvelgti į tūrio pasikeitimus elektrodų srityje dėl koncentracijos pasikeitimų. Dėl tų tūrio pasikeitimų keičiasi atokumas tarp rubežių plokštumų ir todėl reikalinga pataisa surastam transporto skaičiui. Pataisytas transporto skaičius atrodo taip:

$$n_K = \frac{1}{V} \left( \frac{V_Q F}{Q} \pm \Delta V \right).$$

Cia  $\Delta V$  reiškia tūrio pasikeitimą.

Sekanti lentelė duoda transporto skaičius kai kuriems kationams, nustatytus trimis metodais:

| Druska                         | Iš laidu-<br>mo begal.<br>praskied. | 0,02N | 0,05N | 0,1 N | 0,2 N | Metodas                         |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|
| HCl                            | 0,828                               | 0,833 | 0,834 | 0,835 | 0,837 | Hittorf'o                       |
| "                              | —                                   | 0,835 | —     | 0,835 | —     | slenkančio rubežiaus<br>metodas |
| KCl                            | 0,496                               | 0,496 | 0,496 | 0,495 | 0,494 | Hittorf'o                       |
| "                              | —                                   | 0,493 | —     | 0,492 | —     | slenkančio rubežiaus            |
| NaCl                           | 0,399                               | 0,396 | 0,395 | 0,393 | 0,390 | Hittorf'o                       |
| "                              | —                                   | —     | 0,386 | 0,383 | —     | slenkančio rubežiaus            |
| CaCl <sub>2</sub>              | 0,442                               | 0,422 | 0,411 | 0,402 | 0,393 | Hittorf'o                       |
| "                              | —                                   | 0,413 | —     | 0,398 | —     | slenkančio rubežiaus            |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,821                               | 0,824 | 0,824 | 0,824 | 0,822 | Hittorf'o                       |
| "                              | —                                   | 0,833 | —     | 0,828 | —     | slenkančio rubežiaus            |

Iš šitos lentelės mes matome, kad tiesioginiu metodu nustatyti transporto skaičiai išeina mažesni kaip Hittorf'o metodu nustatyti, išėmus vandenilį. Skirtumas kai kada siekia 1—1,5%. Laidumo metodu gaunami skaičiai nuo 1 iki 3% didesni kaip tiesioginiu metodu. Augant koncentracijai apamai transporto skaičiai mažėja, išėmus vandenilio kationą, kuriam jie didėja, ir kalio kationą, kuriam jie beveik nesikeičia, nuo 0,02 N iki 0,2 N. Duodame čia ir absoliutinių jonų greitumų lentelę, surastų įvairiais metodais.

| I o n a s                                       | Tirpalo<br>koncentracija | Iono greitumas cm/sek. x10 <sup>4</sup> |                                        |
|-------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
|                                                 |                          | Tiesioginiu<br>metodu                   | Kohlrau-<br>sch'o metodu<br>iš laidumo |
| H <sup>+</sup>                                  | —                        | 26,0                                    | 28,0                                   |
| K <sup>+</sup>                                  | 0,02 N                   | 6,13                                    | 6,06                                   |
| Cl <sup>-</sup>                                 | "                        | 6,24                                    | 6,30                                   |
| Na <sup>+</sup>                                 | 0,1 N                    | 3,67                                    | 3,67                                   |
| Cl <sup>-</sup>                                 | "                        | 5,91                                    | 5,91                                   |
| 1/2 Cu <sup>++</sup><br>(chloridas)             | "                        | 3,1                                     | —                                      |
| 1/2 Ba <sup>++</sup>                            | "                        | 3,9                                     | 3,7                                    |
| 1/2 Ca <sup>++</sup>                            | "                        | 3,5                                     | 2,9                                    |
| Ag <sup>+</sup>                                 | "                        | 4,9                                     | 4,6                                    |
| 1/2 SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>                | "                        | 4,5                                     | 4,9                                    |
| 1/2 Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>=</sup> | "                        | 4,7                                     | 4,7                                    |

Iš šitos lentelės mes matome, kad K ir Cl ionai pasižymi tais pačiais greitumais. Aplamai tiesioginiu metodu surasti greitumai išeina mažesni kaip laidumo metodu nustatyti, bet būna ir adverniškai. Skirtumas kai kada siekia iki kelių nuosimčių.

Daug sunkiau surasti transporto skaičius įvairiems ionams ne vandens tirpaluose. Iš esamų davinių galima tik tiek pasakyti, kad daugumos ionų relatyvūs greitumai yra tie patys įvairiuose tirpintuvuose, bet absoliutiniai greitumai yra skirtingi. Nesant galimybės surasti ekvivalentingą laidumą begaliniam praskiedimui ne vandens tirpale, galima pasinaudoti nurodyta Waldeno taisykle  $U_0 \eta_0 = \text{konstant}$ . visiems be išimties tirpintuvams. Vadinasi, šita sandauga nepareina nuo tirpintuvo prigimties, o ją galima nustatyti vandens tirpalams. Tai bus toki pat ir kitam tirpintuvui, sakysime, alkoholiui. Žinant alkoholio klampumą  $\eta_0$  surandama  $U_0$  ir tirpalui alkohole, o jau iš  $U_0$ , kaip parodyta anksčiau, galima surasti atitinkamo iono greitumą begaliniam praskiedimui alkoholy. Antra vertus, kadangi ionų greitumas bent tam tikrose koncentracijos ribose yra atvirkščiai proporcingas skysčio klampumui (Stokeso dėsnis), tai suderinant šią su Waldeno taisykle prieinama išvados, kad santykis  $\frac{u+v}{v}$  begaliniam praskiedimui nepriklauso nuo tir-

pintuvo prigimties. Bet šitas santykis galioja tik tais atsitikimais, kada ionai neasociuojasi su tirpintuvo molekulėmis. Vadinuojantis tokiais sumetimais HCl tirpalų metyl-alkoholy išeina vandenilio ionui transporto skaičius  $n_{H^+} = 0,735$ , o tai pačiai medžiagai, ištirpintai etyl-alkohole, išeina vandeniliui transporto skaičius tarp 0,738 ir 0,752. Šitie transporto skaičiai, surasti Hittorf'o metodu ir apskaityti pagal Waldeno taisyklę, gan gerai sudera.

Žinant ionų koncentracijas ir jų judrumus, galima apskaityti to ar kito iono transporto skaičių tirpalų mišiniuose, pavyzdžiui, Cl iono transporto skaičių KCl ir  $K_2SO_4$  tirpale. Šitam apskaitymui galima pasinaudoti tokia formule:

$$n_{Cl^-} = \frac{C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-}}{C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-} + C_{SO_4^{2-}} \cdot V_{SO_4^{2-}} + C_K + U_K +}$$

arba

$$n_{SO_4^{2-}} = \frac{C_{SO_4^{2-}} \cdot V_{SO_4^{2-}}}{C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-} + C_{SO_4^{2-}} \cdot V_{SO_4^{2-}} + C_K + U_K +}$$

Nesunku suvokti, kaip šitos formulės gautos. C jose reiškia ionų koncentracijas, o V ir U atitinkamų anionų ir kationų judrumus. Koncentracijos, kaip visuomet, imamos ekvivalen-  
tais litrai. Apskaityti pagal šitas formules dydžiai ir tiesioginiai išmatuoti kai kada skiriasi iki kelių %.

Tais atsitikimais, kada nėra pakankamai tikslų davinių to ar kito iono transporto skaičiui surasti, galima tą skaičių apskaityti išeinant iš kito iono žinomo transporto skaičiaus ir iš laidumo elektrolitų su bendru ionu. Pavyzdžiui, žinant Cl iono transporto skaičių, galima surasti Br ir J iono transporto skaičius pasirėmus jau mūsų anksčiau duota lygtimi iono, sakysime, aniono, judrumui arba laidumui:  $V = n_a (U + V) = n_a \lambda$ . Paėmę tirpalus dviejų elektrolitų su tuo pačiu kationu, sakysime, kalio kationu, bet su Cl ir Br anionais, iš duotos čia lygties mes gauname santykį:

$$\frac{n_{Br^-}}{n_{Cl^-}} = \frac{V_{Br^-}}{V_{Cl^-}} \cdot \frac{\lambda \text{ chloridas}}{\lambda \text{ bromidas}}$$

Iš Kohlrausch'o matavimų temperatūra 180 įvairioms koncentracijoms, mes turime šiuos santykius:

| Koncentracija | $\frac{V_{Br^-}}{V_{Cl^-}}$ | $\frac{V_J}{V_{Cl^-}}$ |
|---------------|-----------------------------|------------------------|
| 0,0001 N      | 1,032                       | 1,011                  |
| 0,001 N       | 1,033                       | 1,014                  |
| 0 01 N        | 1,036                       | 1,019                  |
| 0,1 N         | 1,054                       | 1,054                  |

Priimant, kad santykis J ir Cl ionų judrumų 1,054 galioja ir normaliam tirpalui, su pagelba viršum duotos lygties apskai-  
toma jojo transporto skaičiai žemės šarminių metalų jodidų normaliuose tirpaluose:

$$n_{Ba J_2} = 0,611; n_{Ca J_2} = 0,646; n_{Mg J_2} = 0,670.$$

Bandymais gi tam pačiam dydžiui nustatyti šie skaičiai:

$$n_{Ba J_2} = 0,609 \pm 0,002; n_{Ca J_2} = 0,637 \pm 0,002; n_{Mg J_2} = 0,670 \pm 0,003$$

Taigi matome, kad vieni ir kiti skaičiai gan gerai sudera.

Bromidams apskaityti tokiu būdu transporto skaičiai at-  
rodo taip:

| Druska | HBr   | NaBr  | KBr   | $\frac{1}{2}\text{Mg Br}_2$ | $\frac{1}{2}\text{Ca Br}_2$ | $\frac{1}{2}\text{Sr Br}_2$ | $\frac{1}{2}\text{Ba Br}_2$ |
|--------|-------|-------|-------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $n_A$  | 0,164 | 0,642 | 0,532 | 0,709                       | 0,684                       | 0,684                       | 0,643                       |

Paminėsime čia dar transporto skaičių reikšmę sprendžiant stipriųjų elektrolitų visiškos disociacijos klausimą (žiūr. prof. Čepinskis, Pusiausviro mokslas, § 10, puslap. 327—360). Einant šita teorija, laidumas, kurį suteikia, sakysime, decinormaliniam tirpalui, Cl ionas turi būti maždaug tas pats nepriklausomai nuo to, ar tas ionas asociuotas tirpale su H kationu ar su K kationu, nes koncentracija Cl ionų viename ir antrame tirpale, einant visiškos disociacijos teorija, turi būti ta pati. Antra vertus, Arrhenius'o teorija (dalinos disociacijos teorija) sako, kad 0,1 N HCl tirpalo disociacijos laipsnis yra 92,5%, o 0,1 N KCl tirpalo 86%. Taigi, einant Arrhenius'o teorija, Cl iono suteiktas tirpalui laidumas negali būti tas pats, nes to iono koncentracija dvejuose tirpaluose ne ta pati.

Jeigu Cl iono transporto skaičius  $n_{Cl^-}$  ir chlorido ekvivalentingas laidumas  $\lambda$ , tai Cl iono suteiktas laidumas, kaip anksčiau parodyta, bus  $n_{Cl^-} \cdot \lambda$ . Todėl aišku, kad tiksliai nustatyti transporto skaičiai gali padėti išspręsti ginčą tarp abiejų elektrolitinės disociacijos teorijų. Šitą uždavinį pastatė sau MacJnnes ir Smith ir labai tiksliai nustatė transporto skaičius trims chloridams tirpaluose koncentracijos 0,1 N temperatūra 25°C. Jie gavo tokius rezultatus:

| Tirpalas | Ekvivalentingas<br>laidumas $\lambda$ | Transporto<br>skaičius $n$ | $\lambda n_{Cl^-}$ |
|----------|---------------------------------------|----------------------------|--------------------|
| HCl      | 390,4                                 | 0,1680                     | 65,59              |
| KCl      | 129,0                                 | 0,5080                     | 65,53              |
| NaCl     | 106,8                                 | 0,6137                     | 65,54              |

Taigi aišku vienas dalykas, būtent, kad Cl ionas suteikia tą patį laidumą visiems čia pažymėtiems tirpalams. Bet tai tik reiškia, kad tie tirpalai pasižymi tuo pačiu disociacijos laipsniu. Taigi visiškos disociacijos klausimas palieka neišspręstas. Galima vienok manyti, kad čia mes turime visgi reikalo su visiška disociacija, nes pažymėtų čia tirpalų fiziniai-cheminės savybės

gali būti apibūdintos ir labai tiksliai tų tirpalų ionų savybėmis. Todėl sunku būtų manyti, kad tuose tirpaluose mes turime gan žymią dalį nedisociuotų molekulių, kaip to reikalauja Arrhenius'o teorija, nes tų nedisociuotų molekulių savybės tirpaluose visiškai nepasireiškia.

Užsiimsime dabar ionų didumu. Sąryšį su ionų hydracija arba solvacija mes jau anksčiau palietėm šitą klausimą. Pažymėsime iono stipiną raide  $r$ . Tad, einant Stokeso dėsnio, slenkantį vienodu greitumu  $u$  ioną veikia jėga  $F = 6 \pi r \eta u$ , iš kur seka  $r = \frac{F}{6 \pi \eta u}$ . Pažymėta čia jėga veikia elektriško įlydžio vienetą, būtent,  $1,59 \cdot 10^{-20}$  elektromagnetinių vienetų prie potencialo gradiento 1 voltas per cm., kuris yra lygus  $10^8$  absoliutinių vienetų.  $\eta$  čia reiškia skysčio klampumą. Kadangi iono laidumas arba judrumas  $U = uF$ , tai stipino formulėje mes galime pakeisti  $u$  santykiu  $\frac{U}{F}$ , atsimindami, kad  $F = 9650$  elektromagnetinių absoliutinių vienetų. Imant visa tai domėn, mes gausime iono stipinui cm. tokį reiškinį:

$$r = \frac{9650 \cdot 10^8 \cdot 1,59 \cdot 10^{-20}}{6 \pi \eta U} = \frac{8,15 \cdot 10^{-9}}{\eta U} \text{ cm.}$$

Tai yra R. Lorenz'o formulė iono stipinui (žiūr. aukščiau).

Taigi iš iono laidumo arba judrumo  $U$  ir tirpalo klampumo  $\eta$  galima apskaityti iono stipinas. Savaime suprantama, kad tasai stipinas liečia hydruotą arba solvuotą ioną, vadinasi, apima ir tą tirpintuvo molekulių atmosferą, kuri slenka kartu su ionu.

Sekanti lentelė duoda ionų stipinus Angströmo vienetais vandens ir metyl-alkoholio tirpaluose, apskaitytus pagal čia duotą formulę ir tų pačių ionų stipinus kristališkam tinklėly.

| Jonas         | Vandeny | Metyl-alkohole | Kristališkam tinklėly |
|---------------|---------|----------------|-----------------------|
| $\text{Li}^+$ | 2,30    | 3,78           | 0,72                  |
| $\text{Na}^+$ | 1,79    | 3,27           | 1,01                  |
| $\text{K}^+$  | 1,22    | 2,78           | 1,30                  |
| $\text{Rt}^+$ | 1,17    | 2,60           | 1,50                  |

| Jonas                          | Vandenų | Metyl-<br>alkohole | Krištaliskam<br>tinklely |
|--------------------------------|---------|--------------------|--------------------------|
| Cs <sup>+</sup>                | 1,17    | 2,40               | 1,75                     |
| Ag <sup>+</sup>                | 1,44    | 2,86               | 1,03                     |
| $\frac{1}{2}$ Mg <sup>++</sup> | 3,44    | 5,19               | 0,75                     |
| $\frac{1}{2}$ Ca <sup>++</sup> | 3,05    | 4,98               | 1,02                     |
| $\frac{1}{2}$ Sr <sup>++</sup> | 3,04    | 5,06               | 1,20                     |
| $\frac{1}{2}$ Ba <sup>++</sup> | 2,83    | 4,93               | 1,40                     |
| $\frac{1}{2}$ Zn <sup>++</sup> | 3,36    | 5,02               | 0,60                     |
| $\frac{1}{2}$ Cd <sup>++</sup> | 3,38    | 5,21               | 0,98                     |
| F <sup>-</sup>                 | 1,67    | 3,72               | 1,33                     |
| Cl <sup>-</sup>                | 1,21    | 2,91               | 1,72                     |
| Br <sup>-</sup>                | 1,18    | 2,69               | 1,92                     |
| I <sup>-</sup>                 | 1,20    | 2,45               | 2,19                     |

Iš šitos lentelės, kuri priklauso Hartley ir Raikes, išeina, kad tie ionai, kurie pasižymi dideliu stipinu kristalo tinklely, pasižymi ir dideliu laidumu arba judrumu, tai yra šarminių metalų ir halogenų ionai. Antra vertus divalenčių metalų ionai reiškia beveik tą patį laidumą, nepaisant to, kad augant atominiam skaičiui didėja ir ionų stipinai.

Galop metylalkoholio tirpaluose visokių ionų stipinai pasirodo didesni kaip vandens tirpaluose. Dalinai tai pareina nuo to, kad tirpintuvo molekulė yra didesnė ir be to, matomai, ionai asociuojasi su didesniu skaičiumi metylalkoholio molekulių negu vandens molekulių. Šitas iono stipino padidėjimas ryškiau pasirodo dėl vienvalenčių ionų. Aplamai juo didesnis iono elektros įlydis, juo didesnis išeina stipinas, matomai todėl, kad didesnis iono elektros įlydis sugeba pritraukti daugiau tirpintuvo molekulių.

Bet jeigu pasirėmus Ulichio formule  $\frac{4/3 \pi (r^3 - r_0^3)}{V_{H_2O}}$  (žiūr. anksčiau) apskaityti su koku skaičiumi vandens molekulių asociuojasi ionas, tai išeina žymiai mažesnis skaičius kaip apskaitant kitais būdais (žiūr. anksčiau). Pavyzdžiui, dėl Li

iono gaunamas skaičius 1,6 molių, tuo tarpu kaip apskaitant Li iono hydracijos laipsnį kitu būdu išeina skaičius 13—14. Skirtumas itin didelis ir todėl ir čia tenka pakartoti, kad ionų solvacijos klausimas neturi pakankamai tvirtų pagrindų.

Iš formulės iono stipinui  $r = \frac{8,15 \cdot 10^{-9}}{\eta U}$  seka:  
 $U = \frac{8,15 \cdot 10^{-9}}{\eta r}$  Todėl elektrolito ekvivalentingas laidumas begaliniam praskiedimui

$$\lambda_0 = U + V = \frac{8,15 \cdot 10^{-9}}{\eta} \left( \frac{1}{r_K} + \frac{1}{r_A} \right).$$

Čionai  $r_K$  reiškia kationo stipiną, o  $r_A$  reiškia aniono stipiną. Taigi žinant ekvivalentingą laidumą begaliniam praskiedimui ir tirpintuvo klampumą  $\eta$ , galima apskaityti dydis:  $\frac{1}{r_K} + \frac{1}{r_A}$ .

Tai yra kationo ir aniono stipinų harmoniškas vidutinis dydis.

I šią harmonišką vidutinį ionų stipiną tenka žiūrėti kaip į tą mažiausią nuotolį, iki kurio du ionai tirpale gali prisirišti vienas prie kito. Įdomu šią dydį sulyginti su tuo, kurį Debey ir Hückelis, naujosios elektrolitų teorijos autoriai (visiško disociacijos teorija, žiūr. prof. V. Čepinskis, Cheminė pusiausvira, § 10, puslap. 327—334) randa reikalo įvesti apskaičiuodami ionų potencialą. Tai yra tam tikras parametras, atvirkščias tam tikram ilgiui, kuris ilgis gali turėti tikrai mažiausio ionų nuotolio prasmę. Šitas parametras  $\lambda$  išreiškiamas Debye ir Hückelio tokia formule:

$$\lambda = \sqrt{\frac{4\pi}{D \cdot k \cdot T} \sum n_i e_i^2}$$

Šitoje formulėje  $D$  reiškia tirpalo dielektrinę konstantą,

$k = \frac{R}{N}$  Boltzmano konstantą ( $R$  čia dujų generalinė konstanta ir  $N$  Avogadro skaičius),  $n_i$  reiškia tam tikros rūšies ionų skaičių vienam tirpalo kub. cm., o  $e_i$  tam tikros rūšies iono elektros įlydį.  $\Sigma$  reiškia sumą šitos sandaugos įvairiems ionams, kurie randasi tirpale. Taigi iš šitos formulės surandama  $\frac{1}{\lambda}$ , kuris dydis yra mažiausias nuotolis tarp dviejų ionų tirpale.



Ši lentelė, paimta iš Hartley ir Bell apskaitymų, duoda šituos dydžius kalio, natrio ir tetraetylamonio kationams įvairiuose tirpintuvuose, apskaitytus pagal Debye formules ir iš laidumo begaliniam praskiedimui.

| Tirpintuvas    | $K^+$                       |                           | $Na^+$                      |                           | $N/C_2H_5/4OH^+$            |                           |
|----------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
|                | $r_h \cdot 10^8$<br>(Debye) | $r. 10^8$<br>(iš laidumo) | $r_h \cdot 10^8$<br>(Debye) | $r. 10^8$<br>(iš laidumo) | $r_h \cdot 10^8$<br>(Debye) | $r. 10^8$<br>(iš laidumo) |
| Vanduo         | 0,5                         | 1,19                      | —                           | —                         | 2,10                        | 1,65                      |
| Metylalkohol.  | 1,19                        | 2,55                      | —                           | —                         | 1,69                        | 2,48                      |
| Etyl alkoholis | 3,26                        | 2,92                      | 3,69                        | 3,07                      | 3,88                        | 2,87                      |
| Acetonas       | 4 65                        | 2,84                      | 4,22                        | 2,86                      | 6,55                        | 2,47                      |
| Pyridinas      | 14,5                        | 2,48                      | 4,47                        | 2,62                      | —                           | —                         |

Taigi mes matome čia didelį skirtumą tarp harmoniškų vidutinių ionų stipinių, apskaitytų pagal Debye formulę ir iš laidumo (pagal Stokeso formulę). Visų pirma apskaityti pagal Debye formulę dydžiai reiškia daug didesnę skirtumą įvairiems tirpintuvams kaip apskaityti pagal Stokeso formulę (iš laidumo). Be to, dažniausiai Debye dydžiai yra žymiai didesni kaip Stokeso dydžiai. Tarp K ir Na ionų aplamai skirtumas nedidelis, išėmus kalio ir natrio jodidų tirpalus pyridine, kur tas skirtumas išeina labai didelis pagal Debye formulę. Svarbu pabrėžti, kad laisvo iono stipinas dažnai būna mažesnis kaip mažiausias nuotolis tarp dviejų ionų. Bet rūkštims laisvo iono stipinas yra didesnis kaip mažiausias nuotolis tarp dviejų ionų.

Pabrėšime dar, kad pagal Debye formulę mažiausias nuotolis tarp Li iono ir jo partnerio aniono yra didesnis kaip Na iono, dėl Na iono didesnis kaip K iono ir dėl K iono didesnis kaip dėl Cs iono. Vadinasi, mes turime tokią eilę:  $Li > Na > K > Cs$ . Tuo tarpu iš nuotolių tarp pačių ionų kristalo tinklėly gaunasi adverniška eilė. Šitoks rezultatas sudaro vieną iš rimtų priešpriešų Debye ir Hückelio teorijai.

Kada du ionai priešingo ženklų pakankamai prisiartina vienas prie antro, tai gali susidaryti arba neitrالي molekulė arba kompleksinis ionas. Toksai kompleksinis ionas gali susidaryti ir tada, kada ionas asociuojasi su neitrالي molekule. Šitame paragrafe anksčiau jau mes matėme, kad tam tikros koncentracijos

cijos  $\text{CdJ}_2$  tirpalai pasižymi mažu laidumu ir, be to, elektrolizuo-  
jant tokius tirpalus kadmio perkeliama į anodo sritį. Šią da-  
lyką pirmutinis nuodugnias ištyrė John'as. Jis parodė, kad tir-  
paluose  $\text{CdJ}_2$  koncentracijų nuo 0,005 N iki 0,2 N Cd trans-  
porto skaičius yra pastovus dydis, bet didesnėms koncentraci-  
joms šitas transporto skaičius mažėja ir pasiekus koncentra-  
ciją 0,5 N darosi neigiamas. Vadinasi, pasiekus šią koncentra-  
ciją visas Cd perkeliama į anodo sritį. Galima laikyti įrodytu,  
kad jodo ionas asocijuojasi su nedisociuota molekule  $\text{CdJ}_2$ , su-  
darydamas kompleksinį anioną  $\text{CdJ}_3^-$  ir todėl suprantama, kad  
pasiekus tam tikrą koncentraciją kadmio jodido laidumas da-  
rosi menkas ir beveik visas Cd, kaip kompleksinio aniono da-  
lis, migruoja anodo link. Šią palinkimą sudaryti kompleksinius  
ionus reiškia divalenčių ionų dauguma. Tiksliau būtų pasakyti,  
kad divalenčių druskų tirpalų daugumoje yra kompleksiniai  
ionai. Taip  $\text{MgCl}_2$  elgiasi panašiai  $\text{CdJ}_2$ . Jeigu prie  $\text{MgCl}_2$  tir-  
palo koncentracijos 0,05 N pridėti chlorido iono tirpalo kon-  
centracijos 0,95 N, tai beveik visas magnis migruoja anodo link.  
Tai galima išaiškinti tik tuom, kad ir čia susidaro kompleksi-  
nis anionas  $\text{Cl}^- + \text{MgCl}_2 = \text{MgCl}_3^-$ . Panašiai elgiasi netik chlo-  
ridai, bet ir sulfatai Cd, Mg, Li, K, Ca. Pasiekus tam tikrą  
koncentraciją, daugiau tų metalų srovė perkelia į anodo sritį  
negu į katodo sritį.

Elektrolizuojant kompleksinę Cu druską  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$  varis  
perkeliama į anodo sritį pavidale kompleksinio aniono  
 $\text{Cu}(\text{CN})_4^-$ . Elektrolizuojant gi amoniakalinį vario sulfato tirpalą,  
varis perkeliama į katodo sritį, bet kartu su kiekvienu vario  
ionu perkeliama į katodo sritį  $4\text{NH}_3$ . Vadinasi, reikia priimti  
tokiam tirpale buvimą kompleksinio kationo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ . Tas  
pats reikia pasakyti apie sidabro chlorido amoniakalinį tirpalą.  
Čia irgi sidabras perkeliama į katodo sritį pavidale komplek-  
sinio kationo  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

Cinkas, švinas ir antimonis reiškia irgi didelį palinkimą  
sudaryti kompleksinius ionus.

Jau anksčiau šitame paragrafe paminėta, kad vandens tir-  
paluose vandenilio ionas asocijuojasi bent su viena vandens mo-  
lekule. Iš analogijos su asociacija  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$   
( $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ ). Šitas kompleksinis ionas Schreinerio pa-

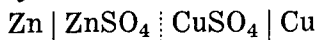
vadintas oksonio ionu. Schreineris mato tokio iono buvimą įrodymą tame, kad apłamai alkoholiniai tirpalai yra geri elektros laidininkai. Bet tų tirpalų elektros laidumas mažėja praskiedžiant juos vandeniu. Tai reiškia, kad alkoholiniam HCl tirpale mes turime laisvus vandenilio iones, kurie pasižymi didžiausiu laidumu arba judrumu. Praskiedžiant gi tuos tirpalus vandeniu, bent dalis vandenilio ionų asociuojasi su vandeniu ir susidaro kompleksinis oksonio ionas. To iono ir masė ir stipinas yra didesni kaip laisvo vandenilio iono ir todėl mažėja tokio surišto vandenilio iono greitumas, vadinasi, mažėja ir tirpalo laidumas.

### 3 §. Termodinaminė galvaninės celės teorija.

Cheminės ir elektrinės energijos kiekybiniai santykiai. Termodinaminė galvaninės celės teorija. Thomson'o-Berthelot'o taisyklė. Danielio elemento ir švino akumulatoriaus elektrovaromoji jėga. Gibbs'o-Helmholtz'o lygtis. Akumulatoriaus termodinaminė teorija. Koncentracijos celės su transportu ir be transporto termodinaminė teorija.

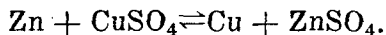
Daug atsitikimų, kur tenka susidurti su įvairiais perėjimais tarp cheminės ir elektrinės energijų. Visos ioninės reakcijos yra tokie perėjimai, bet ypatingo dėmesio nuo pat galvanizmo atsiradimo buvo kreipiamą į tarpusavius chemijos ir elektros energijos santykius galvaninėse celėse, t. y. aparatuose arba mašinos, kur iš cheminės energijos gaunama elektros energija. Galvaninė celė susideda bent iš dviejų skirtingų metalinių elektrodų ir iš vieno elektrolito. Jeigu į tą patį elektrolitą įkišti du tos pačios rūšies metalus, tai Volta nustatytu dėsniu algebrinė kontakto potencialų suma bus lygi nuliui, jeigu tik sudarytoje tokiu būdu sistemoje visur bus ta pati temperatūra. Vadinasi, kad algebrinė potencialų suma būtų ne nulis, reikia imti du skirtingus metalus arba imant du tos pačios rūšies metalus, imti du skirtingus elektrolitus. Pastaruoju atveju gaunama vadinama koncentracijos celė.

Visiems žinomas klasiškas galvaninio elemento pavyzdys, tai Danielio elementas. Mes čia turime du elektrodus: vieną iš cinko, o antrą iš vario, ir du elektrolitus: vieną iš cinko sulfato, o antrą iš vario sulfato. Abudu elektrolitai, kad nesimaišytų, perskirti diafragma. Cinko stiebas arba cinko plokštelė, amalgamuota, įmerkta į cinko sulfato tirpalą, o vario plokštelė į vario sulfato tirpalą. Schematiškai Danielio celė atrodo taip:

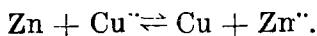


(punktyras reiškia diafragmą, dviejų elektrolitų kontakto plokštumoje). Sujungus cinko ir vario plokšteles arba stiebus

viela, gaunama elektros srovė: teigiama elektra slenka per vielą nuo vario į cinką, o per elektrolitus nuo cinko į varį, o neigiamą elektra slenka priešingai. Vadinasi, tarp vario ir cinko pasireiškia čionai tam tikras potencialo puolimas, kuris ir yra Danielio elemento elektrovaromoji jėga. Elektros srovės, arba, tiksliau sakant, elektros energijos išteklįs čia yra cheminė reakcija:



Sita reakcija atpalaiduoja 50.100 kalorijų, skaitant 1 gramatomui cinko. Jeigu šią reakciją varyti bandymo vamzdelyj, pridėdant smulkaus cinko prie vario sulfato tirpalo, tai dėl tos šilimos mišinio temperatūra žymiai kyla. Bet jeigu reakciją varyti taip, kaip parodyta schemeje, t. y. erdviniai perskyrus reaguojančias medžiagas ir reakcijos produktus, tai beveik visa ta šilima gaunama elektros energijos pavidalu. Tikslai ioninės reakcijos gali būti elektros energijos išteklįs, ir viena iš būtinų sąlygų elektros energijos gavimo iš cheminės energijos yra erdvinis ioninio proceso suskirstymas. Danielio elemento ioninė reakcija yra ši:



Čia cinkas jonizuojasi (anodinis procesas anodo srityje), o varis deionizuojasi (katodinis procesas katodo srityje). Tai reiškia, kad cinko giminingumas teigiamai elektrai yra smarkesnis kaip vario giminingumas. Todėl cinkas ir atima teigiamus įlydžus nuo vario ionų. Paprastai kalbant, cinkas išstumia varį iš jo druskų ir cinko cheminės energijos perteklis pasireiškia pavidale viršum nurodytos šilimos. Todėl cinkas yra neigiamas Danielio elemento elektrodas, o varis teigiamas elektrodas.

Atidėdami kol kas elektrovaromojo proceso mechanizmo klausimą, užsiimsime visų pirma cheminės ir elektros energijos kiekybiniais santykiais. Išėidamas iš energijos tvarumo dėsno, Thomson'as tuojau po to dėsno paskelbimo pareiškė numonę, kad galvaninėje celėje visa šilimos pavidale atpalaiduota cheminė energija virsta elektros energija. Vėliau Berthelot'as paskelbė savo maksimalinio darbo principą, kuris sako, kad visi

spontaniniai cheminiai procesai vyksta maksimalinio šilimos kiekio atpalaidavimo prasme. Išeidamas iš to savo principo, Berthelot'as irgi manė, kad galvaninėje celėje visa atpalaiduota šilima virsta elektros energija. Šita nuomonė žinoma elektrochemijoje kaip Thomson'o - Berthelot'o taisyklė.

Danielio celės elektrovaromosios jėgos matavimai duoda nuo 1,08 iki 1,11 voltų. Elektrovaromoji jėga šiek tiek svyruoja priklausomybėje nuo cinko sulfato ir vario sulfato tirpalų koncentracijos. Pasiremdami Thomson'o - Berthelot'o taisykle, pamėginsime Danielio celės elektrovaromąją jėgą apskaityti. Iš viršum duotų reakcijos lygčių aišku, kad 1 gramatomas cinko ionizuojasi, t. y., pereina nuo elektrodo į tirpalą ionų pavidalu, o 1 gramatomas vario deionizuojasi, t. y., nusėda iš elektrolito į vario elektrodą. Toksai procesas, einant pagrindiniu Faraday'aus elektrolizės dėsniu, yra susijęs su perėjimu per celę  $2F$  kulonų teigiamos elektros ( $F=96.491$  Cb yra elektros kiekis, surištas su 1 gramekvivalentu iono; kadangi cinkas divalentis, tai su gramatomu cinko surišta  $2F$  kulonų). Pažymėsime Danielio elemento celės elektrovaromąją jėgą ženklu  $E$ . Tad Danielio celės proceso elektrinė energija bus  $E \cdot 2F$  voltų-kulonų arba wattų. Bet 1 wattas lygus 0,239 kalorijų. Taigi ta energija, išreikšta kalorijomis, yra  $0,239 \cdot E \cdot 2F$  ir šita energija, einant Thomson'o - Berthelot'o taisykle, turi būti lygi reakcijos šilimai 50.100 kalorijų. Taigi mes turime lygtį:

$$0,239 \cdot E \cdot 2F = 50.100,$$

iš kur seka:

$$E = \frac{50.100}{0,239 \cdot 2F} = \frac{50.100}{0,239 \cdot 2 \cdot 96491} = \frac{25050}{23029} = 1,09 \text{ voltų.}$$

Taigi apskaityta elektrovaromoji jėga gerai sudera su išmatuota. Vadinas, Danielio celei galioja Thomson'o - Berthelot'o taisyklė.

Paimsime dar vieną pavyzdį šitai taisyklei patikrinti, būtent apskaitysime švino akumulatoriaus elektrovaromąją jėgą. Švino akumulatorius yra antrinės galvaninės celės pavyzdys, tuo tarpu kaip Danielio celė yra pirminė galvaninė celė. Danielio celėje mes turime sistemą nepusiausvyroje, vadinas, turime tam tikrą cheminės energijos kiekį potencinėje formoje.

Visos pirminės galvaninės celės yra tokios pat rūšies kaip Danielio celė. Sudarius tokią sistemą tuojau vyksta tam tikra cheminė reakcija. Antrinės celės gaunamos leidžiant per tam tikrą sistemą elektros srovę. Srovei einant šitoje sistemoje susidaro atitinkamas cheminės energijos kiekis, potencinėje formoje tam tikrų cheminių medžiagų pavidalu. Sudaryta tokiu būdu sistema veikia kaip galvaninė celė: cheminės medžiagos reaguoja ir jų cheminė energija virsta elektros energija. Taigi tokios sistemos taupo elektros energiją cheminės energijos pavidale ir todėl vadinasi akumuliatoriais (akumuliatorius — reiškia taupytojas, sandėlis). Paprastai tai yra poliarizacijos celės. Paaiškinsime šitą dalyką pavyzdžiais. Imame sieros rūkšties tirpalą ir įmerkiamo į tą tirpalą du platinos elektrodus. Einant Volta pagrindiniu kontakto elektros dėsniu tokios sistemos potencialų algebrinė suma yra nulis. Todėl sujungę platinos elektrodus su galvanometru, srovės negausime. Kadangi čia abudu elektrodai iš to paties metalo įmerkti į tą patį elektrolitą, tai jų kontakto potencialai lygūs, tik priešingo ženklo. Todėl tokios sistemos potencialo nuopuolis arba elektrovaromji jėga yra nulis. Bet, jeigu mes prie platinos elektrodų pridėsime pakankamo didumo išorinę elektrovaromąją jėgą, tai per šitą sistemą eis elektros srovė ir sieros rūkšties tirpalas bus elektrolizuojamas. Ant platinos elektrodo, sujungto su  $+$  polių išsiskirs deguonis, o ant platinos elektrdo, sujungto su  $-$  polių išsiskirs vandenilis. Deguonis ir vandenilis išsiskirs čionai tokioje proporcijoje, kurioje jie sudaro vandenį. Dalis deguonio ir vandenilio bus platinos elektrodų absorbuota, kita dalis išeis burbuliukų pavidale iš celės laukan. Vadinasi, leisdami tam tikrą laiką srovę per šitą sistemą, mes pakeisime elektrodus: vienas platinos elektrodas bus dabar kaip ir aptrauktas deguonio filmu, o antras vandenilio filmu. Elektrodai dabar nebebus vienodi. Sakoma, kad jie bus poliarizuoti. Todėl, nutraukę srovę ir sujungę abudu elektrodus su galvanometru, mes pastebėsime galvanometro atsilenkimą. Vadinasi, sistemoje dabar vyks tam tikra reakcija, būtent: vandenilis jungsis su deguonių, sudarydamas vandenį ir tos reakcijos cheminė energija virs elektros energija. Taip ir turi būti einant Volto dėsniais, nes mes dabar turime sistemą, sudarytą iš elektrolito ir dviejų skirtingų elektrodų: vienas deguonio elektrodas, o

antras vandenilio elektrodas. Taigi mes čia į sistemą įvarėme tam tikrą elektros energijos kiekį, suskaldėm tam tikrą vandens kiekį ir sutaupėme tam tikrą cheminės potencinės energijos kiekį vandenilio ir deguonio pavidale, kurių energija yra didesnė kaip vandens energija, ir dabar mūsų sistema gali veikti kaip galvaninė celė: vandenilis ir deguonis gali reaguoti tarp savęs ir atiduoti savo cheminės energijos perteklių elektros energijos pavidale. Taigi tokiu būdu mes ir gauname antrinę arba poliarizacijos celę. Tai ir yra akumulatorius. Bet iš tokios celės mes tegausime atgal tik mažą elektros energijos dalį, kurią mes buvome įvarę, nes žymi vandenilio ir deguonio dalis nebus platinos absorbuota, o išeis laukan. Taigi tokios poliarizacijos celės, kaip akumulatoriai, neturi praktiškos reikšmės.

Praktiškam akumuliatoriui gauti pakartosime bandymą, kurį atliko prancūzas Planté 1859 metais. Imame vėl sieros rūkšties tirpalą ir įkišame į šitą tirpalą dvi švino plokšteles. Iš anksčiau pasakyto aišku, kad tokios sistemos elektrovaromoji jėga yra nulis ir todėl ji srovės neduoda. Sujungiame šitą sistemą su galvanine batarėja; per ją dabar eis srovė: ant tos švino plokštelės, kuri prijungta prie galvaninės batarejos  $+$  polio išsiskirs deguonis, o ant antros švino plokštelės, kuri prijungta prie batarejos  $-$  polio, išsiskirs vandenilis. Deguonis ir vandenilis ir čia išsiskirs tokioje proporcijoje, kurioje jiedu sudaro vandenį, nes leidžiama srovė elektrolizuos (skaldys) vandenį. Labai maža vandenilio dalis švino plokštelėse bus adsorbuojama, o didžioji jo dalis išeis iš sistemos lauk. Deguonis reaguos su švino plokštele ir duos švino peroksidą  $PbO_2$ , kuris filmo pavidale aptrauks švino plokštelę. Taigi leidę kurį laiką srovę per šitą sistemą, mes ją poliarizuosime ir gausime sistemą jau su dviem skirtingais elektrodais, įkištais į tą patį elektrolitą. Dabar nutrauksime srovę ir sujungsime abudu elektrodus su galvanometru, — galvanometro adata arba solenoidas atsilenks. Eelektrolizuodami sieros rūkštį tarp dviejų švino plokštelių, mes sudarėme ant tos švino plokštelės, kuri buvo prijungta prie batarejos  $+$  polio, vadinasi, ant anodo, tam tikrą kiekį  $PbO_2$  ir tos medžiagos pavidale sutaupėme tam tikrą potencinės cheminės energijos kiekį. Taigi mūsų sistemoje gali vykti dabar cheminė reakcija ir sutaupyta po-



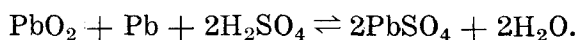
tencinė cheminė energija gali virsti elektros energija. Mes čia gausime atgal daugiau elektros energijos negu iš dviejų platinos plokštelių ir sieros rūkšties tirpalo sistemos, bet vis dėlto atgal tegausime tik nedidelę tos elektros energijos dalį, kurią mes buvome į sistemą įvarę. Čia deguonio dalis, užuot reaguavus su švinu, išeina lauk, be to, švino filmas iš pradžios blogai laikosi ant švino plokštelės: dalis jo nubyra. Tačiau sekdami Planté mes galime gauti itin storą švino peroksido filmą, kuris pakankamai gerai laikysis ant švino plokštelės. Paėmę dvi švino plokšteles ir įkišę jas į sieros rūkšties tirpalą, leidžiame per tą sistemą kurį laiką srovę. Šitas procesas vadinasi celės arba akumulatoriaus užtaisymu arba užkrovimu. Paskum mes pertraukiame srovę ir sujungę abidvi plokšteles per galvanometrą ar ampermetrą, gauname dalį įvartytos energijos atgal. Šitas procesas vadinasi celės arba akumulatoriaus iškrovimu arba išlydinimu. Padarę tokį celės įkrovimą ir iškrovimą daug kartų, mes gausime ant anodinės švino plokštelės pakankamai storą  $PbO_2$  filmą, o katodinė švino plokštelė pasidarys labai šiurkšti. Tas švino plokštelės paviršutinis sluoksnis bus panašus į švino kempinę. Tai reiškia, kad katodinės švino plokštelės efektingas paviršius bus smarkiai padidintas ir tos plokštelės reaktingumas bus sustiprintas. Šitas pakartotinas celės įkrovimas ir iškrovimas vadinasi celės arba akumulatoriaus formavimu. Paruošta tokiu būdu celė gražins mums nors ir ne visą įvartąją į ją elektros energiją, bet jos didžiąją dalį, būtent nuo 75 iki 80%.

Planté yra švino akumulatoriaus išradėjas, ir tie akumulatoriai iš pradžios buvo gaminami aprašytu čia Planté metodu. Mes čia neliesime kitų akumuliatorių gamybos būdų. Paabrėšime tik, kad gero švino akumulatoriaus anodinės plokštelės turi itin storą švino peroksido sluoksnį, kuris gerai laikosi ant plokštelės, o katodinės plokštelės turi taip pat storą švino sluoksnį smulkios kempinės pavidale. Švino akumulatorius turi didelės reikšmės ir laboratorijai ir technikai. Užkrauto švino akumulatoriaus elektrovaromoji jėga yra apie 2 voltų. Juo smarkesnę srovę iš jo norima gauti, juo didesnis turi būti elektrodų paviršius. Tam tikslui imama daug tarp savęs sujungtų tam tikro didumo švino peroksido plokštelių, ir

ties pat, sujungtų tarp savęs, švino plokštelių, arba imamas mažesnis anodinių ir katodinių plokštelių skaičius, bet atitinkamai didesnis paviršius. (Smulkesnių žinių apie švino akumuliatorių žiūr. Prof. V. Čepinskis, Magnetizmas ir Elektra, psl. 238—245).

Užsiimsime dabar elektros ir cheminės energijos santykiu šitoje antrinėje celėje.

Šiandien reikia laikyti galūtinai nustatytu faktu, kad pagrindinė cheminė reakcija akumulatoriaus, kuri yra elektros energijos išteklis, yra ši:



Žiūrint iš kairės į dešinę pusę, bus akumulatoriaus iškrovimo arba išlydžio reakcija. Vadinasi, iškraunant akumuliatorių švino peroksidas ir švinas virsta švino sulfatu, sieros rūkštis nyksta ir susidaro vanduo (vieton dviejų molių sieros rūkšties susidaro du moliai vandens). Taigi, iškraunant akumuliatorių sieros rūkšties koncentracija silpnėja.

Žiūrint iš kairės į dešinę pusę, bus akumulatoriaus įkrovimo arba užtaisymo reakciją: ant anodo švino sulfatas virsta švino peroksidu, o ant katodo smulkios kempinės pavidalo švinu, vanduo nyksta ir susidaro atitinkamas sieros rūkšties kiekis (vieton 2 molių vandens susidaro 2 moliai sieros rūkšties). Taigi, įkraunant akumuliatorių, sieros rūkšties koncentracija didėja. Paprastai sieros rūkšties lyginamasai svoris įkraunant ir iškraunant akumuliatorių svyruoja ribose 1,18—1,20. Taigi labai patogu sekti ir kontroliuoti akumulatoriaus įkrovimą ir iškrovimą su areometru. Paprastai sekama su voltmetru, bet voltmetro parodymus visuomet reikia kontroliuoti areometro parodymais.

Akumulatoriaus elektrovaromoji jėga pareina nuo sieros rūkšties stiprumo: juo stipresnė rūkštis, juo didesnė elektrovaromoji jėga. Taip pat ir reakcijos šilima, kuri virsta elektros energija, pareina nuo sieros rūkšties stiprumo. Imame tokį akumuliatorių, kurio sieros rūkšties tankumas yra 1,026. Tai reiškia, kad mes turime sieros rūkšties tirpalą 3,77% arba 0,4 sieros rūkšties molio, skaitant ant 1000 gramų vandens. Tokio akumulatoriaus iškrovimo reakcijos šilima yra 87.000 kalori-

jų, skaitant 1 gram-moliui  $\text{PbO}_2$  temperatūros  $0^\circ$ . Matuodami tokio įkrauto akumulatoriaus elektrovaromąją jėgą temperatūra  $0^\circ$  gauname 1,89 voltų.

Pažymėsime tokio akumulatoriaus elektrovaromąją jėgą ženklu E. Vieno molio  $\text{PbO}_2$  išnykimas einant Faraday'aus elektrolizės dėsniu yra susijęs su perėjimu per sistemą  $2F$  kulonų elektros. Taigi iškrovimo procesas yra susijęs su atpalaidavimu  $E \cdot 2F$  volt-kulonų arba wattų elektros energijos arba  $0,239 \cdot E \cdot 2F$  kalorijų. Einant energijos tvarumo dėsniu šita energija turi būti lygi reakcijos šilimai, išreiškiant abidvi energijas kalorijomis:

$$0,239 \cdot E \cdot 2F = 87.000.$$

$$\text{Iš čia seka: } E = \frac{87000}{0,239 \cdot 2 \cdot 96491} = \frac{87000}{46058} = 1,89 \text{ voltų.}$$

Taigi ir čia matavimų ir apskaičiavimų rezultatai gerai sudera ir galima būtų manyti, kad švino akumulatoriui taip pat galioja Thomson'o-Berthelot'o taisyklė, kaip ir Danielio celei.

Bet tikrenybėje pasirodo kas kita. Jeigu mes paimsime akumuliatorių su silpnesne sieros rūkštimi ir pasirinkę Thomson'o-Berthelot'o taisykle apskaitysime elektrovaromąją jėgą, tai gausime didesnę elektrovaromąją jėgą kaip išmatuota. Tai reiškia, kad akumuliatorius su silpnesne sieros rūkštimi ne visą reakcijos šilimą paverčia elektros energija, o tik tos šilimos dalį.

Antra vertus, paėmę akumuliatorių su stipresne rūkštimi kaip 3,77% ir apskaitę elektrovaromąją jėgą, gausime mažesnę elektrovaromąją jėgą kaip išmatuota. Tai reiškia, kad akumuliatorius su stipresne rūkštimi paverčia elektros energija netiktai visą reakcijos šilimą, bet dar ir dalį savo sutaupytos šilimos.

Zodžiu, iškraunant akumuliatorių su silpnesne rūkštimi, jo temperatūra kyla, o iškraunant akumuliatorių su stipresne rūkštimi, jo temperatūra puola. Vadinasi, akumuliatorius apsilenkia su Thomson'o-Berthelot'o taisykle, nors tas apsilenkimas ir nedidelis. Tikrenybėje tokių celių, kaip Danielio elemen-

tas, kurioms galioja Thomson'o-Berthelot'o taisyklė, yra maža. Didžioji celių dauguma apsilenkia su šita taisykle ir kai kada itin smarkiai. Ypač apsilenkia tokios celės, kurios sudaromos iš skystų ir dujų sistemų. Anksčiau mes nagrinėjome sistemą, sudarytą iš dviejų platinos plokštelių ir sieros rūkšties, ir matėme, kad leidžiant per tokią sistemą elektros srovę, viena platinos plokštelė virsta deguonio elektrodu, o antra vandenilio elektrodu. Sujungus tokias plokšteles, įkištas į sieros rūkšties tirpalą, su galvanometru galima išmatuoti elektrovaromąją jėgą. Temperatūra  $0^{\circ}$  gauname 1,14 voltų. Šitoje antrinėje celėje vandenilis jungiasi su deguoniu ir duoda vandenį. Taigi čia atpalaiduojama reakcijos šilima yra vandens susidarymo šilima, būtent 68.544 kalorijų temperatūra  $0^{\circ}$ . Apskaitome šitos celės elektrovaromąją jėgą pagal Thomson'o taisyklę. Turime:  $0,239.E.2F = 68544$ , iš kur

$$E = \frac{68544}{0,239.2 F} = \frac{68544}{0,239.2.96491} = 1,48 \text{ voltų.}$$

Taigi čia apsilenkimas su Thomson'o taisykle labai žymus. Vadinasi, šitoje celėje žymi reakcijos šilimos dalis nevirsta elektros energija, o išsklaidoma degraduotos šilimos pavidalu.

Pažymėti čia apsilenkimai su Thomson'o-Berthelot'o taisykle aiškiai rodo, kad reakcijos šilima apamai nėra reakcijos chemiško giminingumo matas, kaip manė Thomson'as ir Berthelot'as. Dar 1859 metais Amerikos fizikas W. Gibbs'as savo termodinaminiuose tyrinėjimuose priėmė chemiško giminingumo matu termodinaminį potencialą ir parodė, kad to termodinaminio potencialo atmaina yra lygi maksimaliam darbui, kurį gali duoti reakcija. Jis davė ir formulę, kuri suriša reakcijos šilimą, termodinaminį potencialą ir vidaus energiją. Žymiai vėliau, 1881-82 metais Helmholtz'as nepriklausomai nuo Gibbs'o priėjo panašių išvadų. Helmholtz'as manė, kad tik išimtinais atsitikimais visa reakcijos šilima virsta darbu. Tą šilimos dalį, kuri virsta darbu, Helmholtz'as pavadino laisva sistemos energija, o antrą dalį energijos, kuri išsisklaido šilimos pavidalu ir negali būti paversta darbu, jis pavadino suvaržyta sistemos energija. Laisva ir suvaržyta sistemos energija sudaro visą tos sistemos energiją. Pažymėję visą sistemos energiją

ženklų U, laisvą energiją ženklų F ir suvaržytą energiją ženklų G, mes turime:  $U=F+G$ , arba  $F=U-G$ . Bet suvaržyta energija  $G=TS$ . Čia S reiškia sistemos entropė, o T absoliutinę temperatūrą. Taigi  $F=U-TS$ . Antra vertus, pasirėmęs I ir II termodinamikos dėsniais, Helmholtz'as išreiškia maksimum

darbą A tokia lygtimi:  $A = U + T \frac{dA}{dT}$  . . . . . (1)

(žiūr. V. Čepinskio „Termodinamika“ 2 §, puslap. 34—36). Šitas maksimum darbas A yra visuomet lygus laisvos energijos atmainai, taip kad ta laisva energija, o ne reakcijos šiluma yra tikras chemiško giminingumo matas. Laisvai energijai mažė-

jant darbas gaunamas, o didėjant — eikvojamas. Dydis  $\frac{dA}{dT}$  vadinasi temperatūrinis sistemos darbingumo koeficientas. Iš sulyginimo dviejų duotų čia laisvai energijai lygčių matyti, kad tasai darbingumo koeficientas yra lygus sistemos entropėi, paėmus jį su priešingu ženklu. Taigi aišku, kad reakcijos šiluma  $Q_v$ , kuri yra lygi  $-U$  (čia kalbama apie nuolatinio tūrio reakcijos šilimą), visa virsta darbu tik dviem atsitikimais: 1) kada  $T=0$ , vadinasi pasiekus absoliutinio nulio temperatūrą, visoms be išimties sistemoms galioja Thomson'o-Berthelot'o taisyklė; 2) kada  $\frac{dA}{dT}=0$ , vadinasi, kada gautas maksimum darbas nepareina nuo temperatūros. Bet tokių atsitikimų mažai. Prie tų atsitikimų priklauso Danielio celė ir švino akumuliatorius, kuriam pavartotas sieros rūkšties tirpalas tankumo 1,026.

Suteiksime Gibbs'o-Helmholtz'o lygčiai tokią formą, kuri tinka galvaninėms celėms, t. y. kiekybiniais santykiams tarp elektros ir cheminės energijos išreikšti. Pažymėję celės elektromotą jėgą ženklu E ir priėmę, kad vykstant chemiškai reakcijai išnyksta  $\nu$  gr. ekvivalentų medžiagos, gauta tokiomis sąlygomis elektros energija bus  $\nu FE$ . Išreiškiant sistemos darbą elektriškais vienetais, mes turėsime:

$$A = \nu FE \text{ ir } dA = \nu FdE \text{ ir } \frac{dA}{dT} = \nu F \frac{dE}{dT}$$

Pakeisdami Gibbs'o-Helmholtz'o lygtyje A ir  $\frac{dA}{dT}$  šiais dydžiais, o U dydžiu  $-Q_v$  (čia  $Q_v$  yra reakcijos šiluma, kuri

nuolatinio tūrio sistemos yra lygi vidaus energijos atmainai, paėmus ją su priešingu ženklu), mes gauname tokią lygtį:

$${}_vFE = -4,19Q_v + {}_vFT \frac{dE}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Cia koeficientas 4,19 reiškia wattų skaičių (arba džaulių skaičių), kuriam yra lygi viena kalorija. Vadinasi, lygtyje visi dydžiai išreikšti elektriškais vienetais.

Iš šitos lygties mes gauname:

$$E = -\frac{4,19Q_v}{{}_vF} + T \frac{dE}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Kadangi atpalaiduotą šilimą termodinamikoje mes žymime ženklu —, tai tokiais atsitikimais lygties dešinėsios pusės pirmas narys turės ženklą +. Šita lygtis be jokios išimties galioja visoms galvaninėms celėms (ar pirminėms ar antrinėms), kada yra reikalas iš reakcijos šilimos apskaityti elektrovaramąją jėgą. Iš šitos lygties aišku, kad tiesiog iš reakcijos šilimos be jokių pataisų galima apskaityti elektrovaramąją jėgą tais atsitikimais, kada  $\frac{dE}{dT}=0$ , vadinasi, kada temperatūrinis elektrovaramosios jėgos koeficientas yra 0, kitaip sakant, kada celės elektrovaramoji jėga nepareina nuo temperatūros.

Dauguma galvaninių celių turi neigiamą temperatūrinį koeficientą ( $\frac{dE}{dT} < 0$ ), vadinasi, jų elektrovaramoji jėga puola kylant temperatūrai. Tokių celių reakcijos šilimos dalis darbu nevirsta, o pasilieka šilimos pavidalu ir todėl tokioms celėms dirbant jų temperatūra savaimi kyla. Jeigu akumulatoriaus sieros rūkšties tirpalas yra mažesnio tankumo kaip 1,026, tai ir jo elektrovaramoji jėga kylant temperatūrai puola. Pavyzdžiui, jeigu akumulatoriaus sieros rūkšties tankumas yra 1,0134, tai  $\frac{dE}{dT} = -0,00011$  voltų. Antra vertus, jeigu akumulatoriaus sieros rūkšties tankumas yra didesnis kaip 1,026, tai tokio akumulatoriaus elektrovaramosios jėgos temperatūrinis koeficientas yra teigiamas. Pavyzdžiui, jeigu akumulatoriaus sieros rūkšties tankumas yra 1,1309, tai tokio aku-

muliatoriaus  $\frac{dE}{dT} = -0,00029$ . Tokiam akumuliatoriui dirbant, jo temperatūra savaimi krinta, nes toksai akumulatorius paverčia elektros energiją netik reakcijos šilima, bet ir dalį vidaus šilimos. Taigi visais tokiais atsitikimais apskaitymui elektrovaromosios jėgos iš reakcijos šilimos Thomson'o-Berthelot'o taisyklė netinka. Tokiam apskaitymui tinka Gibbs'o-Helmholtz'o lygtis, išreikšta elektriškais vienetais. Vadinasi, tokiais atvejais galima bus apskaityti elektrovaromąją jėgą, jeigu bus žinoma netik reakcijos šilima, bet ir celės elektrovaromosios jėgos temperatūrinis koeficientas  $\frac{dE}{dT}$

Antra vertus, jeigu mums žinoma reakcijos šilima ir elektrovaromoji jėga, tai mes galime apskaityti  $\frac{dE}{dT}$ . Imsime, pavyzdžiui, jau mūsų anksčiau paminėtą antrinę vandenilio deguonio celę. Mes matėme, kad tokios celės elektrovaromoji jėga temperatūra 0° yra 1,14 voltų, o iš reakcijos šilimos apskaitoma 1,48 voltų. Taigi atsižvelgiant į Gibbs'o-Helmholtz'o lygtį mes turime:

$$1,14 - 1,48 = T \frac{dE}{dT}, \text{ iš kur } \frac{dE}{dT} = \frac{1,14 - 1,48}{T} = \frac{-0,34}{273} = -0,0012$$

Taigi, jeigu mes anksčiau būtumėm pavartoję šią temperatūrinį koeficientą ir apskaitę vandenilio-deguonio celės elektrovaromąją jėgą pagal Gibbs'o-Helmholtz'o lygtį, tai būtumėm gavę tikrą skaičių 1,14 voltų.

Gibbs'o-Helmholtz'o lygtyje dydis  $T \frac{dE}{dT}$  yra ne kas kita, kaip suvaržyta sistemos energija, išreikšta voltais. Išreiškiant šią dydį kalorijomis, dažnai jis vadinamas slapta sistemos šilima. Šią slaptą sistemos šilimą galima nustatyti pasinaudojus didelių išmielių Bunzen'o kalorimetru. Jeigu paimti nedidelių išmielių galvaninę celę ir įdėjus ją į Bunzen'o kalorimetrą leisti jai dirbti, tai ji bedirbdama arba kais ir tirpins Bunzen'o kalorimetro ledą arba auš ir todėl vers Bunzen'o kalorimetro vandenį ledu. Ir vienu ir kitu atveju mes galėsime apskaityti šią slaptą šilimą (pirmuoju atveju ji turės ženklą —, o antruoju — ženklą +), o gavę slaptą šilimą ir padalinę ją į absoliutinę Bunzen'o kalorimetro temperatūrą  $T=273$ , gausime tem-

peratūrinį koeficientą kalorijomis per grad. Už vis paprasčiau tas temperatūrinis koeficientas nustatomas matuojant celės elektrovaromąją jėgą įvairiomis temperatūromis.

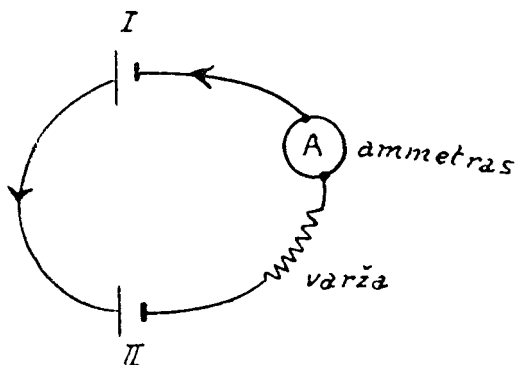
Grįšime vėl prie švino akumulatoriaus. Smulkiau susipažinti su jo termodinamika, pasinaudosime termodinaminės švino akumulatoriaus teorijos kūrėjo Dolezalek'o veikalu: „Die Theorie des Bleiakкумуляtors“. Mums svarbu čia, paėmus porą pavyzdžių, parodyti įvairius būdus, kuriais termodinamika sprendžia galvanines problemas. Iš viršum duotos akumulatoriaus reakcijos lygties mes jau matėme, kad iškraunant akumuliatorių nyksta sieros rūkštis ir susidaro vanduo, o įkraunant nyksta vanduo ir susidaro sieros rūkštis, būtent, perėjus per akumuliatorių  $2F$  kulonų jam išsikraunant išnyksta 2 moliai sieros rūkšties ir susidaro 2 moliai vandens, (taigi perėjus  $1F$  kulonų išnyksta 1 molis sieros rūkšties ir susidaro 1 molis vandens), ir įkraunant atbulai. Paimsime dabar du akumulatorius: vieną su stipresne, o antrą su silpnesne sieros rūkštimi. Tegu vieno akumulatoriaus sieros rūkšties tankumas bus 1,266, o antrojo 1,154. Dolezalek'as išmatavo tokių dviejų akumuliatorių elektrovaromąją jėgą temperatūra  $0^{\circ}$  ir gavo pirmajam akumuliatoriui 2,103 voltų, o antrajam 2,001. Pažymėsime akumulatorius skaitmenimis I ir II ir charakterizuosime juos tam tikrais dydžiais:

|                      | I akumulatorius        | II akumulatorius       |
|----------------------|------------------------|------------------------|
|                      | $H_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | $H_2SO_4 \cdot 20H_2O$ |
| $H_2SO_4\%$          | 35,26                  | 21,40                  |
| Tankumas             | 1,266                  | 1,154                  |
| Garų spaudimas       | 2,975 m/m              | 4,027 m/m              |
| Elektrovaromoji jėga | 2,103                  | 2,001                  |

Sujungsime tuos du akumulatorius vieną prieš antrą, kaip rodo 14 piešinys (pirmojo akumulatoriaus teigiamas polis prijungiamas prie antrojo akumulatoriaus teigiamo polio, o to antrojo neigiamas polis per ampermetrą ir varžą prie pirmojo akumulatoriaus neigiamo polio). Aišku, kad tokios sistemos elektrovaromoji jėga bus lygi I ir II akumuliatorių elektrovaromųjų jėgų skirtumui. Vadinasi, bus  $2,103 - 2,001 = 0,102$  voltų. Bet tokioje kombinacijoje akumulatorius I bus iškraunamas, o akumulatorius II bus įkraunamas. Vadinasi, kiek



akumuliatory I išnyks  $\text{PbO}_2$  ir Pb ir susidarys  $\text{PbSO}_4$ , tiek akumuliatory II susidarys  $\text{PbO}_2$  ir Pb ir išnyks  $\text{PbSO}_4$ . Todėl vi-soje sistemoje pažymėtu čia žvilgsniu jokių atmainų nebus.



14 pieš.

Bet, perėjus, sakysi-me 1 F kulonų per sistemą, akumuliato-ry I išnyks 1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ir susidarys 1  $\text{H}_2\text{O}$ , o akumuliatory II iš-nyks 1  $\text{H}_2\text{O}$  ir susida-rys 1  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kitaip sakant, sieros rūkštis pirmojo akumuliato-riaus bus praskiesta, o antrojo sustiprės, tarytum, prie I aku-muliatoriaus pridėta

vandens, o prie II sieros rūkštis. Ir vandens ir sieros rūkštis pridėjimas prie tirpalo yra susijęs su tam tikru šiliminiu efektu, todėl aišku, kad iš to šiliminio efekto, pasirėmus Gibbs'o-Helmholtz'o lygtimi, galima apskaiyti sistemos elektro-varomąją jėgą.

Maišant sieros rūkštį su vandeniu atsipalaiduojančią šili-mą išmatavo Thomson'as kalorimetru. Pasirėmęs tokiais mata-vimais Thomson'as duoda tai susimaišymo šilimai tokią empi-rinę formulę:

$$W = \frac{ab}{b + 1,798a} \cdot 17860. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Šitoje formulėje W reiškia šilimos efektą, a reiškia  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mo-lių skaičių ir b —  $\text{H}_2\text{O}$  molekulių skaičių. Pasirėmę šita Thomsen'o empirine formule mes galime apskaiyti šilimos efektą per-keliant vieną molį  $\text{H}_2\text{SO}_4$  iš akumulatoriaus I į akumuliatorių II ir 1 molį  $\text{H}_2\text{O}$  iš akumulatoriaus II į akumuliatorių I.

Atėmimas 1 molio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  iš akumulatoriaus I yra susijęs su šilimos absorbcija, o pridėjimas 1 molio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prie aku-muliatoriaus II yra susijęs su šilimos atpalaidavimu. Taigi skirtumas šitų dviejų šilimos efektų ir bus šilimos efektas per-keliant 1 molį  $\text{H}_2\text{SO}_4$  iš akumulatoriaus I į akumuliatorių II.

Aišku, kad šitą dydį mes gausime pridėdami 1 molį  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prie akumulatoriaus I ir taip pat 1 molį  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prie akumulatoriaus II ir paėmę šitokio pridėjimo šilimų skirtumą.

Taigi reikia žinoti šilimos efektą pridedant 1 molį  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prie tam tikros sieros rūkšties tirpalo sudėties.

Mes diferencijuojame Thomson'o empirinę lygtį iš atžvilgio į  $a$ , laikydami  $b$  konstanta, ir gauname:

$$Q = \frac{\partial W}{\partial a} = 17860 \cdot \frac{b^2}{(b + 1,798 a)^2} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Šita dalina išvestina ir yra ne kas kita, kaip šilimos efektas pridedant 1 molį  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prie didelio kiekio tos rūkšties tirpalo sudėties  $a$  molių  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ir  $b$  molių  $\text{H}_2\text{O}$ . Pagal šitą formulę apskaitome 1 molio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pridėjimo šilimą  $Q_I$  prie akumulatoriaus I ir  $Q_{II}$  prie akumulatoriaus II ir imame tų dviejų šilimų skirtumą. Gauname:

$$\begin{aligned} Q_I - Q_{II} &= 17860 \left[ \frac{10^2}{(10 + 1,798)^2} - \frac{20^2}{(20 + 1,798)^2} \right] = \\ &= 17860 \left[ \frac{100}{139,19} - \frac{400}{475,15} \right] = 17860 \cdot -0,12 = -2143,2 \text{ kal.} \end{aligned}$$

(čionai 10 ir 20 =  $b$  akumulatoriui I ir akumulatoriui II).

Kad apskaityti šilimos efektą perkeliant 1 molį  $\text{H}_2\text{O}$  iš akumulatoriaus II į akumulatorių I, mes apskaitome praskiedimo šilimą pridedant 1 molį  $\text{H}_2\text{O}$  prie akumulatoriaus II ir prie akumulatoriaus I ir imame tų dviejų šilimų skirtumą.

Diferenciuodami Thomson'o empirinę lygtį iš atžvilgio į  $b$  laikydami  $a$  konstanta, mes gauname praskiedimo šilimos formulę:

$$Q' = \frac{\partial W}{\partial b} = \frac{1,798 a^2}{(b + 1,798 a)^2} \cdot 17860 \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Pagal šitą formulę ir apskaitome praskiedimo šilimą akumulatoriui II  $Q'$  ir akumulatoriui I  $-Q'_I$ . Imdami tų dviejų šilimų skirtumą gauname:

$$\begin{aligned} Q'_{II} - Q'_I &= 17860 \left[ \frac{1,798}{475,15} - \frac{1,798}{139,19} \right] = \\ &= 17860 \left[ 0,0038 - 0,013 \right] = 17860 \cdot -0,0092 = -164,3 \text{ kal.} \end{aligned}$$

(čionai  $a=1$  ir akumulatoriui II ir akumulatoriui I, nes abejais atvejais mes turime 1 molį  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Taigi 1 molio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  perkėlimo iš I į II ir 1 molio  $\text{H}_2\text{O}$  perkėlimo iš II į I šilimos efektas bus:

$$Q_I - Q_{II} + Q'_{II} - Q'_{I} = -2143,2 - 164,3 = -2307,5.$$

Dabar mes galime pasinaudoti Gibbs'o-Helmholtz'o lygtimi  $E = - \frac{Q_v \cdot 4,19}{vF} + T \frac{dE}{dT}$ , kad apskaityti mūsų sistemos elektrovaromąją jėgą. Reikia tik dar žinoti tos elektrovaromosios jėgos temperatūrinį koeficientą  $\frac{dE}{dT}$ . Akumulatoriaus I sieros rūkšties tankumas yra 1,266. Tokio akumulatoriaus  $\frac{dE}{dT} = +0,00026$ .

Akumulatoriaus II sieros rūkšties tankumas yra 1,154. Tokio akumulatoriaus  $\frac{dE}{dT} = +0,00026$ , vadinasi, tas pats. Kadangi akumulatoriai sujungti vienas prieš antrą, tai pirmasis išsikrauna ir jo  $\frac{dE}{dT}$  turi ženklą +, o antrasis įsikrauna ir jo  $\frac{dE}{dT}$  turi ženklą —. Todėl mūsų sistemos  $\frac{dE}{dT} = 0$ . Vadinasi, mes čia turime suprastintą formulę elektrovaromajai jėgai apskaityti:

$$E = - \frac{Q_v \cdot 4,19}{vF} = - \frac{(-2307,5) \cdot 4,19}{96491} = 0,100V$$

Čia  $v = 1$  (žiūr. akumulatoriaus reakcijos lygtį, kurioje  $v = 2$  perkeliant 2 molius  $\text{H}_2\text{SO}_4$  iš I į II ir 2 molius  $\text{H}_2\text{O}$  iš II į I). Taigi gauname  $E = 0,100$  voltų. Vadinasi, apskaitytas dydis gerai sudera su išmatuotu.

Didelės svarbos, termodinaminių apskaitymų akyvaizdoje, duosime čia dar kitą būdą mūsų sistemos elektrovaromajai jėgai apskaityti. Mums reikia apskaityti maksimum darbą perkeliant 1 molį  $\text{H}_2\text{SO}_4$  iš I į II ir 1 molį  $\text{H}_2\text{O}$  iš II į I. Tokiam apskaitymui mes galime pasinaudoti trijų laipsnių grįžtamos izoterminės destiliacijos formule (žiūr. prof. V. Cepinskis, Termodinamika, puslap. 15—18). Mes imame 1 molį  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ir destiliuojame prie jo grįžtamai ir izoterminiai tiek molių vandens, kad susidarytų sieros rūkšties tirpalas tokios koncentra-

cijos, kaip akumuliatory I (vadinasi, šituo atveju reikia prdestiliuoti 10 molių vandens). Pridėdami taip gautą  $H_2SO_4$  tirpalą prie akumulatoriaus I, neturėsime nei mechaninio, nei šiliminio efekto. Apskaitome tokios destiliacijos maksimum darbą  $A_I$ . Taip pat apskaitome maksimum darbą akumulatoriaus  $A_{II}$ , prdestiliuojant prie 1 molio  $H_2SO_4$  20 molių vandens ir pridedant gautą tokiu būdu tirpalą prie akumulatoriaus II. Aišku, kad  $A_{I1}—A_I$  bus maksimum darbas, gautas perkeliant 1 molį  $H_2SO_4$  iš I į II. Prie šito maksimum darbo reikia dar pridėti maksimum darbas gautas izotermine destiliacija 1 molio vandens iš II į I. Pažymėsime akumulatoriaus I garų spaudimą ženklu  $p_1$  ir akumulatoriaus II ženklu  $p_2$ . Taigi maksimum darbas, gautas izotermine destiliacija 1 molio  $H_2O$  iš II į I, bus  $RT \ln \frac{p_2}{p_1}$ .

Kai dėl maksimum darbo destiliuojant vandenį prie 1 molio  $H_2SO_4$ , tai tenka atsižvelgti į tai, kad čia destiliacijos metu garų spaudimas  $p$  nuolat keičiasi, nes jis yra funkcija  $n=H_2O$  molekulių skaičius. Jeigu tasai  $p$  būtų pastovus, tai destiliuojant izoterminiai ir grįžtamai 1 molį  $H_2O$  prie I akumulatoriaus mes gautumėm darbą  $RT \ln \frac{p_1}{p}$ . Bet kadangi  $p$  yra funkcija  $n$ , tai maksimum darbas destiliuojant  $dn$  molių vandens bus  $RT \ln \frac{p_1}{p} \cdot dn$ . Tegu mums reikia prdestiliuoti  $n_1$  molių  $H_2O$  prie 1 molio  $H_2SO_4$ , kad tirpalas pasidarytų tokios pat sudėties, kaip akumulatoriaus I. Tad tokios destiliacijos mak-

$$\text{simum darbas } A_I = \int_0^{n_1} RT \ln \frac{p_1}{p} \cdot dn.$$

Taip pat dėl akumulatoriaus II tasai darbas bus:

$$A_{II} = \int_0^{n_2} RT \ln \frac{p_2}{p} \cdot dn.$$

Taigi skirtumas šitų dviejų darbų ir bus maksimum darbas

perkeliant 1 molį  $H_2SO_4$  iš I į II. Vadinasi, mes turime:

$$\begin{aligned} A_{II} - A_I &= \int_0^{n_2} RT \ln \frac{p_2}{p} \cdot dn - \int_0^{n_1} RT \ln \frac{p_1}{p} \cdot dn = \\ &= RT (n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p \, dn). \quad . \quad . \quad . \quad (7) \end{aligned}$$

Prie šito darbo reikia dar pridėti destiliacijos darbą, gautą perkeliant 1 molį  $H_2O$  iš II į I, t. y. reikia pridėti  $RT \ln \frac{p_2}{p_1}$ . Visas šitas darbas turi būti lygus elektriškam darbui, perėjus 1F per sistemą. Jeigu sistemos elektrovaromoji jėga  $\Delta E$ , tai elektriškas darbas bus  $\Delta E \cdot F$ . Vadinasi, mes turime:

$$\Delta E \cdot F = RT(n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 + \ln \frac{p_2}{p_1} - \int_{n_1}^{n_2} \ln p \cdot dn). \quad . \quad . \quad (8)$$

$$\text{Iš čia } \Delta E = \frac{RT}{F} (n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 + \ln \frac{p_2}{p_1} - \int_{n_1}^{n_2} \ln p \cdot dn) \quad . \quad (9)$$

Pakeisdami  $F=96491$ ,  $R=8,32$  džaulių ir pereidami prie decimalinių logaritmų, gauname:

$$\Delta E = 1,983 \cdot 10^{-4} T (n_2 \lg p_2 + \lg \frac{p_2}{p_1} - n_1 \lg p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \lg p \cdot dn). \quad . \quad (10)$$

Integralui  $\int_{n_1}^{n_2} \lg p \, dn$  surasti, pasinaudosime Dietrici empirine formule garų spaudimui virš sieros rūkšties tirpalų priklausomybėje nuo  $H_2O$  molekulių skaičiaus:

$$\lg p = 0,6614 - 0,500 \frac{1}{n} - 16,4 \frac{1}{n_2} + 26,0 \frac{1}{n^3}. \quad . \quad (11)$$

Atsižvelgdami į šią formulę, kuri galioja tiksliai tik labai praskiestiems tirpalams, mes gauname:

$$\begin{aligned} - \int_{n_1}^{n_2} \lg p \, dn &= -0,6614 (n_2 - n_1) + 0,500 \lg \frac{n_2}{n_1} - 16,4 \left( \frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} \right) + \\ &+ 13,0 \left( \frac{1}{n_2^3} - \frac{1}{n_1^3} \right). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12) \end{aligned}$$

Mūsų atsitikime akumulatoriui II 1 moliui  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prisieina  $n_2=20$  molių  $\text{H}_2\text{O}$  ir akumulatoriui I 1 moliui  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tenka  $n_1=10$  molių  $\text{H}_2\text{O}$ .  $p_2=4,027$  m/m.Hg, o  $p_1=2,975$  m/m.Hg.

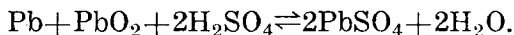
Atsižvelgiant į tai ir apskaitant elektrovaromąją jėgą temperatūra  $T=273$ , gaunama:

$$\Delta E = 1,983 \cdot 10^{-4} \cdot 273 [20 \cdot \lg 4,027 + \lg \frac{4,027}{2,975} - 10 \lg 2,975 - \\ - 0,6614 \cdot 10 + 0,500 \cdot \lg 2 - 16,4 \left( \frac{1}{20} - \frac{1}{10} \right) + 13 \left( \frac{1}{400} - \frac{1}{100} \right)] = 0,0975$$

vieton išmatuoto  $\Delta E = 0,102$  voltų.

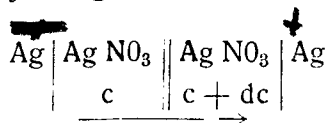
Atsižvelgiant į tai, kad mes garų spaudimui virš sieros rūkšties tirpalų pasinaudojome Dietrici formule, kuri galioja tik labai praskiestiems tirpalams, tenka pripažinti, kad ir čia apskaitymas pakankamai gerai sudera su matavimu.

Duoti čia termodinaminiai matavimų apskaitymai priklauso Dolezalek'ui ir yra rimtas įrodymas tikrumo akumulatoriaus reakcijos:



Tuo mes ir užbaigsime termodinaminę akumulatoriaus teoriją ir užsiimsime dabar koncentracijos celių termodinamika.

Mes gauname galvaninę celę įkišę du skirtingus metalus į tą patį elektrolitą arba į du skirtingus elektrolitus. Bet įkišę to paties metalo elektrodus į du skirtingus elektrolitus arba net į to paties elektrolito du skirtingų koncentracijų tirpalus, einant Volta dėsnio, mes irgi gauname galvaninę celę. Pastarasis atsitikimas yra paprasčiausioji galvaninė celė, kuri vadinasi koncentracijos cele. Paėmę, sakysime, sidabro nitrato 2 įvairios koncentracijos tirpalus ir įkišę į tuos tirpalus sidabro plokšteles arba stiebus, mes turime tokią koncentracijos celę. Schematiškai tą celę mes galime išreikšti taip:



Mes čia turime du sidabro nitrato tirpalus: stipresnės koncentracijos  $c + dc$  ir silpnesnės koncentracijos  $c$  ir turime

iš viso tris kontakto vietas, jeigu mes abudu sidabro elektrodus sujungsimė sidabro viela: pirmas kontaktas — sidabras su stipresniu  $\text{AgNO}_3$  tirpalu (pažymėsimė kontakto potencialą čia ženklų  $\pi_1$ ); antras kontaktas tarp stipresnio ir silpnesnio  $\text{AgNO}_3$  tirpalų (tasai kontaktas tarp dviejų skysčių pažymėtas dviem vertikaliais bruožais, tuo tarpu kaip kontaktas tarp sidabro ir tirpalo pažymėtas vienu vertikaliu bruožu; to antrojo kontakto potencialas tegu bus  $\pi_2$ ); ir galop trečias kontaktas tarp silpnesnio  $\text{AgNO}_3$  tirpalo ir sidabro su potencialu  $\pi_3$ . Taigi, einant Volta dėsnio, tokios celės elektrovaromoji jėga bus  $E = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3$ .

Prityrimas rodo, kad čia tarp abiejų sidabro plokštelių yra potencialų skirtumas ir sujungus jas, sakysimė, sidabro viela, teigiama srovė per tą vielą eis nuo sidabro plokštelės stipresniame tirpale į sidabro plokštelę silpnesniame tirpale, o per pačią celę nuo sidabro plokštelės silpnesniame tirpale į sidabro plokštelę stipresniame tirpale (iš kairės į dešinę pusę). Tai ir parodyta iešmos linija. Vadinasi, čionai sidabro plokštelė silpnesniame tirpale yra anodas, o stipresniame tirpale — katodas.

Elektrovaromoji jėga tokios celės bus juo didesnė, juo didesnis  $\text{AgNO}_3$  koncentracijų skirtumas. Dirbant tokiai celei, ta elektrovaromoji jėga mažės ir taps nuliu, kada druskos koncentracijos išsilygins. Vadinasi, čia elektros energijos išteklis ne cheminė reakcija, o ekspansijos energija, nes esant kontakte dviems tos pačios druskos įvairių koncentracijų tirpalams druska iš stipresnio tirpalo difunduoja į silpnesnį, o vanduo priešingai. Tasai difuzijos procesas tęsiasi tol, kol abudu tirpalai nepasidarys vienodos koncentracijos. Taigi šitas procesas koncentracijos celėje eina taip, kad jis tampa elektros energijos ištekliau.

Galima apskaityti atskirus tokios celės kontakto potencialus, kaip mes pamatysimė sekančiame § (toliau mes visuomet žymėsimė kontaktą tarp metalo ir elektrolito paprasta vertikale linija, o kontaktą tarp dviejų elektrolitų — dviguba vertikale linija, ir teigiamos srovės kryptį celės viduje — gulščia linija iešmūtės pavidalo).

Bet Helmholtz'as, kuris yra vienas iš kūrėjų galvaninės celės termodinaminės teorijos, pirmutinis parodė dar 1878 me-

tais, kaip galima pasirėmus termodinamikos dėsniais išspręsti koncentracijos celės problemą ir surasti tos celės elektrovaromajai jėgai formulę. Mes čia atkartosime Helmholtz'o metodą, suprastinę jį ir modifikavę pagal šių dienų reikalavimus (žiūr. Sackur, Thermochemie und Thermodynamik).

Kaip jau anksčiau pasakyta, per mūsų koncentracijos celę teigiama srovė eis iš kairės į dešinę pusę nuo silpnescio į stiprenį  $\text{AgNO}_3$  tirpalą, jeigu mes sujungsime viela abidvi sidabro plokšteles. Leisime šita kryptimi pereiti per mūsų celę  $F$  kulonų ir pažiūrėsime, kokie bus tokio perėjimo vaisiai anodo ir katodo srityse (silpnesciam ir stipresniam tirpaluose).

Anodo srityse iš kairės pusės vienas gr. ekvivalentas sidabro arba gr. atomas sidabro (nes sidabras vienvaleintis) pereis į tirpalą, kitaip sakant, ionizuosis ir tuo pačiu laiku su teigiama srove iš kairės į dešinę pusę (t. y. iš silpnescio į stipresnį tirpalą) nukeliaus  $n_{\text{Ag}}$  gr. ekvivalentų arba gr. atomų sidabro. Taigi anodo srityje (iš kairės pusės silpnesciam tirpale) bus prieauglis sidabro ionų, būtent,  $1 - n_{\text{Ag}} = n_{\text{NO}_3}$ . Čionai  $n_{\text{Ag}}$  reiškia sidabro transporto skaičių, o  $n_{\text{NO}_3}$  reiškia aniono  $\text{NO}_3$  transporto skaičių. Bet

$$n_{\text{Ag}} = \frac{u}{u+v} = \frac{U}{U+V} \quad \text{ir} \quad n_{\text{NO}_3} = 1 - n_{\text{Ag}} = \frac{v}{u+v} = \frac{V}{U+V}$$

Čia  $U = u \cdot F$  ir  $V = v \cdot F$  yra ekvivalentingi aniono ir kationo laidumai (žiūr. 1 § ir 2 §).

Taigi mes matome, kad perėjus  $1 F$  per celę silpnesciam tirpale bus prieauglis  $\text{Ag}^+$  ionų  $1 - n_{\text{Ag}} = n_{\text{NO}_3}$ . Bet, anot Faraday'aus, srovė elektrolite yra konvekinė ir susideda iš perkėlimo teigiamos elektros kationais viena kryptimi, o neigiamos elektros anionais priešinga kryptimi. Todėl tuo pačiu laiku, kada iš kairės į dešinę pusę mūsų celės pereis  $n_{\text{Ag}}$  sidabro ionų, priešinga kryptimi, t. y. iš dešinės į kairę pusę pereis  $n_{\text{NO}_3}$  gr. ionų  $\text{NO}_3^-$ . Tai bus tų ionų prieauglis silpnesciam tirpale. Vadinasi, koks bus kationų prieauglis, toks bus ir anionų prieauglis tame silpnesciame tirpale. Reiškia, perėjus  $1 F$  per mūsų celę iš kairės į dešinę pusę anodo srityje bus sidabro nitrato prieauglis, būtent

$$n_{\text{NO}_3} = \frac{u}{u+v} \cdot \text{AgNO}_3.$$



Tuo pačiu laiku katodo srityje, pagal Faraday'aus elektrolizės dėsni, iš elektrolito bus perkelta į elektrodą 1 gr. atomas sidabro. Kadangi iš anodo srities į katodo sritį, kaip jau mes matėme, ateis  $n_{Ag}$  gr. ionų sidabro, tai katodo srityje pasireikš sidabro ionų nedateklūs  $1 - n_{Ag} = n_{NO_3}$ . Bet tiek pat anionų, būtent  $n_{NO_3}$  gr. ekvivalentų, kaip jau mes matėme, nukeliaus iš katodo srities į anodo sritį. Vadinasi, katodo srityje mes turėsime nedateklių  $n_{NO_3}$  gr. ionų sidabro ir tiek pat ionų  $NO_3$ , kitaip sakant, iš katodo srities išnyks  $n_{NO_3} = \frac{v}{u+v} AgNO_3$ .

Taigi, perėjus 1 F per mūsų celę iš kairės į dešinę pusę rezultatas bus toks, kad, tarytum, iš dešinės pusės į kairę pusę, t. y. iš stipresnio tirpalo į silpnesnį tirpalą perkelta  $\frac{v}{u+v}$  gr. ekvivalentų arba gr. molių  $AgNO_3$ . Taigi toks bus elektriško darbo efektas: koncentracijos padidėjimas iš kairės pusės ir koncentracijos sumažėjimas iš dešinės pusės.

Nesunku suvokti, kiek reikia praleisti F iš kairės į dešinę pusę, kad iš dešinės celės pusės į kairę pusę būtų perkelta 1 gr. ekvivalentas arba 1 gr. molis  $AgNO_3$ . Šitam kiekiui druskos atitiks  $\frac{u+v}{v} \cdot F$  kulonų.

Imame dabar tokią koncentracijos celę, kurioje koncentracijų skirtumas dc yra be galo mažas. Tokios celės elektrovaromoji jėga irgi bus be galo maža, būtent, dE voltų. Taigi perėjus per tokią celę  $\frac{u+v}{v} \cdot F$  kulonų, elektriškai darbas bus:  $\frac{u+v}{v} \cdot F \cdot dE$  volt-kulonų. Šito darbo išdava bus perkėlimas 1 molio  $AgNO_3$  iš stipresnio į silpnesnį tirpalą. Bet atliekant tokį perkėlimą mes atliksime osmotinį darbą, nes osmotinis spaudimas varo druską iš stipresnio į silpnesnį tirpalą. Šią osmotinį darbą galima apskaityti ir prilyginti jį, einant energijos tvatumo dėsniu, elektriškam darbui. Tokiu būdu mes galime gauti formulę elektrovaromajai jėgai. Bet mes šituo keliu neisime. Vieton perkelti iš stipresnio tirpalo į silpnesnį 1 molį  $AgNO_3$  mes galime perkelti atitinkamą  $H_2O$  molių skaičių iš silpnesnio į stipresnį tirpalą. Efektas bus tas pats, kaip perkeldami 1 molį  $AgNO_3$  iš stipresnio į silpnesnį tirpalą. Tegu perkeldami n mo-

lių  $H_2O$  iš silpnescio į stipresnį tirpalą mes gauname tą patį efektą (vadinasi, mes priimame, kad silpnesciame tirpale 1 moliui  $AgNO_3$  atitinka  $n + dn$  molių  $H_2O$ , o stipresniam tirpale  $n$  molių  $H_2O$ ).

Mes jau žinome, kad perkeliant 1 molį  $H_2O$  grįžtamai ir izoterminiai iš silpnescio tirpalo į stipresnį tirpalą gautas maksimum darbas bus —  $vdp$ , o perkeliant  $n$  molių  $H_2O$  tas darbas bus —  $nvdp$ . Kadangi mes čia operuojame su labai praskiestais tirpalais, tai mes galime taikinti dujų dėsnius ir priimti  $v = \frac{RT}{p}$ . Tad izoterminės destiliacijos darbas bus —  $RT \frac{dp}{p} \cdot n$  ir tas darbas turi būti lygus elektriškam darbui.

Vadinasi,  $\frac{u+v}{v} \cdot F \cdot dE = -RT \frac{dp}{p} \cdot n$ . Čia mes turime diferencinę lygtį, kuri liečia be galo mažas atmainas. Be to, tikrenybėje mes turime tirpalus, kurie skiriasi koncentracijos žvilgsniu ne be galo mažai, o visai, apčiuopiamai, sakysime, silpnescio tirpalo koncentracija  $c_1$ , o stipresnio tirpalo koncentracija  $c_2$ , arba, kitaip sakant, silpnesciam tirpale 1 moliui  $AgNO_3$  mes turime  $n_1$  molių  $H_2O$ , o stipresniam tirpale  $n_2$  molių  $H_2O$ . Taigi, kad gauti apčiuopiamiems santykiams formulę tenka mums integruoti virš duotąją lygtį. Vadinasi:

$$\frac{u+v}{v} F \int dE = -RT \int_{n_1}^{n_2} \frac{dp}{p} \cdot n. \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Integralui iš dešinės pusės surasti, reikia žinoti kokia yra funkcionalė priklausomybė tarp garų spaudimo depresijos  $\frac{dp}{p}$  ir vandens molekulių skaičiaus  $n$ . Aplamai šita funkcija yra itin paini, bet mes čia turime reikalo su labai silpnais tirpalais ir tokiems tirpalams galioja Raoulto dėsnis:  $\frac{p_0 - p}{p_0} = kc$ . Čia  $p_0$  reiškia tyro vandens garų spaudimą, o  $p$  tirpalo koncentracijos  $c$  vandens garų spaudimą (žodžiais, relatyvi garų spaudimo depresija yra proporcinga tirpalo koncentracijai). Kadangi mes čia turime 1 moliui  $AgNO_3$   $n$  molių vandens, tai frakcinė kon-

centracija bus  $c = \frac{1}{1+n}$ . Be to, mes čia turime elektrolitą.

Todėl čia proporcingumo veiksnys  $k$  bus lygus van't Hoffo koeficientui  $i$ . Tad relatyvi garų depresija bus išreikšta taip:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{i}{1+n}, \quad \text{iš kur mes gauname: } p = p_0 \frac{1+n-i}{1+n}. \quad (14)$$

Diferenciuodami šią lygtį ir atsimindami, kad  $i$  yra konstanta, gausime:

$$dp = p_0 \frac{idn}{(1+n)^2}, \text{ arba } \frac{dp}{p_0} = \frac{idn}{(1+n)^2}, \text{ arba } \frac{dp}{p_0} \cdot (1+n) = \frac{idn}{1+n}$$

Bet silpnam tirpalui  $p_0$  labai mažai skirsis nuo  $p$  ir  $1+n$  labai mažai skirsis nuo  $n$  ( $n$  bus labai didelis sulyginti su 1).

Todėl mes paskutinę lygtį galime parašyti ir taip:  $\frac{dp}{p} \cdot n = \frac{idn}{1+n}$

Atatinkamai pakeisdami dešinės pusės integralą, mes gauname tokią integruotą lygtį:

$$\frac{u+v}{v} \cdot F \int dE = -iRT \int_{n_1}^{n_2} \frac{dn}{1+n}, \quad \dots \quad (15)$$

$$\text{arba } \frac{u+v}{v} \cdot F \cdot E = -iRT \ln \frac{1+n_2}{1+n_1} = iRT \ln \frac{1+n_1}{1+n_2},$$

$$\text{iš kur } E = \frac{v}{u+v} \cdot \frac{iRT}{F} \ln \frac{1+n_1}{1+n_2}. \quad \dots \quad (16)$$

Mes čia turime binarinį labai praskiestą elektrolitą, todėl šis elektrolitas bus visai disociuotas ir  $i=2$  (iš 1 molio susidaro 2 ionai).

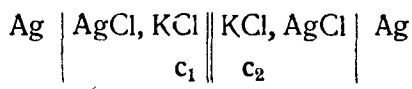
$$\text{Antra vertus } \frac{1+n_1}{1+n_2} = \frac{1}{1+n_2} : \frac{1}{1+n_1} = \frac{c_2}{c_1}.$$

Atsižvelgiant į tai mūsų formulė elektrovaromajai jėgai atrodo taip:

$$E = \frac{2v}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad \dots \quad (17)$$

Cia  $c_1$  ir  $c_2$ , tiksliai sakant, reiškia ionų koncentracijas. Bet dėl visiškos labai silpnų tirpalų disociacijos binarinio elektrolito kiekvieno iono koncentracija bus toki pat kaip ir elektrolito koncentracija. Be to, mūsų celės elektrodai (sidabro) apgrę-

žiami iš atžvilgio į kationą, tai reiškia, kad leidžiant srovę per sidabrą į elektrolitą, sidabras tirps (ionizuosis), o leidžiant srovę iš elektrolito į sidabrą, sidabro ionai bus išlydinti ant elektrodo. Taigi čia perkeltas druskos kiekis bus lygus aniono transporto skaičiui. Bet mes galime sudaryti ir tokią koncentracijos celę:



Šitoje koncentracijos celėje srovė per celę eis nuo stipresnio tirpalo į silpnesnį tirpalą ir sidabro-sidabro chlorido elektrodai bus čia apgręžiami iš atžvilgio į anioną. Todėl čia iš stipresnio tirpalo į silpnesnį bus perkeltas toks druskos kiekis, kuris atitinka kationo transporto skaičių. Vadinasi, šitai celei elektrovaromosios jėgos formulė bus tokia:

$$E = \frac{2u}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Abidvi šitos celės vadinasi koncentracijos selėmis su transportu, nes čia elektrolitas pereina faktinai iš katodo srities į anodo sritį. Iš formulės aišku, kad tokios koncentracijos celės elektrovaromoji jėga  $E=0$ , kada  $c_1=c_2$ . Be to, iš formulės

aišku, kad  $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$ , jeigu  $u=v$ . Antroje celėje mes

turime skirtingų koncentracijų KCl tirpalą, o K ir Cl ionų greitumai beveik tie patys. Taigi koncentracijos celei su KCl galioja šita paprasta formulė.

Imame du sidabro nitrato tirpalus 0,1 M ir 0,01 M. Tokios koncentracijos celės išmatuota elektrovaromoji jėga yra 0,0556 voltų. Apskaitome šią jėgą pagal formulę

$$E = \frac{2v}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

temperatūra 18°.  $R=8,32$  džaulių,  $T=273+18=291$  ir  $F=96491$ . Taigi  $\frac{RT}{F} = \frac{8,32 \cdot 291}{96491}$ . Pereidami prie decimalinių

logaritmų, turėsime:

$$\frac{RT}{F} \cdot 2,303 = \frac{8,32 \cdot 291}{96491} \cdot 2,303 = 0,058.$$

$$\text{Taigi } E = \frac{2v}{u+v} \cdot 0,058 \cdot \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

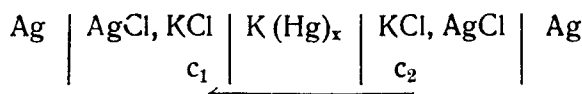
Sidabro kationo greitumas begaliniam praskiedimui yra 55,7, o aniono  $\text{NO}_3$  greitumas 60,8. Taigi

$$\frac{2v}{u+v} = \frac{2,60,8}{116,5} = 1,04.$$

Molekulinis  $\text{AgNO}_3$  laidumas koncentracijos 0,1 M yra 94,7, o molekulinis laidumas tos pačios druskos begaliniam praskiedimui yra 116,5. Taigi tirpalo 0,1 M disociacijos laipsnis yra:  $\frac{94,7}{116,5} = 0,81$ . Todėl sidabro ir  $\text{NO}_3$  ionų koncentracija šitame tirpale yra  $0,1 \cdot 0,81 = 0,081$ . Molinis laidumas  $\text{AgNO}_3$  koncentracijos 0,01 M yra 108,7. Taigi tokios koncentracijos  $\text{AgNO}_3$  disociacijos laipsnis yra  $\frac{108,7}{116,5} = 0,93$  ir koncentracija sidabro ir  $\text{NO}_3$  ionų tokiam tirpale yra  $0,01 \cdot 0,93 = 0,0093$ . Todėl mūsų koncentracijos celės elektrovaromoji jėga  $E = 1,04 \cdot 0,058 \lg \frac{0,081}{0,0093} = 0,0563$ . Vadinasi, apskaitytas ir išmatuotas dydžiai sutampa itin gerai.

Pabrėšime, kad čia druskų koncentracijų santykis yra 10, o ionų koncentracijų santykis, nustatytas iš laidumo, yra tik 8,7. Didesniems praskiedimams druskų ir ionų koncentracijų santykiai labiau suartėja, todėl ir apskaitymas duoda geresnius rezultatus. Pabrėšime čia dar ir tai, kad šiek tiek žymesnėms koncentracijoms apskaityta elektrovaromoji jėga yra visuomet didesnė kaip išmatuota.

Yra dar antras koncentracijos celių tipas be transporto. Pavyzdžiui:



Cia mes turime du sidabro elektrodus, aptrauktus sidabro chlorido filmu ir įmerktus į įvairių koncentracijų KCl tirpalus

(ir čia, kaip paprastai,  $c_2 > c_1$ , koncentracija iš dešinės pusės didesnė kaip iš kairės pusės). Šitie elektrodai apgręžiami iš atžvilgio į anioną. Tarp abiejų tirpalų įterpta kalio amalgama  $K(Hg)_x$ . Prityrimas rodo, kad sujungus abudu elektrodus viela srovė per tą vielą eina nuo sidabro plokštelės silpnesniam KCl tirpale į sidabro plokštelę stipresniam KCl tirpale, o per pačią celę priešingai, kaip rodo iešmas. Taigi leisime šita kryptimi pereiti per celę 1 F. Tad dešinėje pusėje susidarys 1 gr. ekvivalentas arba 1 gr. molis kietos formos AgCl ir išnyks 1 molis KCl, o kairėje pusėje priešingai: išnyks 1 molis AgCl ir susidarys 1 molis KCl. Srovės perėjimo vaisius bus toks, kad, tarytum, 1 molis KCl bus perkeltas iš dešinės į kairę pusę ir tuo būdu koncentracija tirpalo iš dešinės pusės susilpnės, o iš kairės sustiprės. Bet tikrumoje čia jokio perkėlimo nebus, nes to perkėlimo neleis įterpta tarp KCl tirpalų kalio amalgama.

Mes galėtumėm ir čia surasti elektrovaromąją jėgą, prilyginę elektrišką darbą izoterminės destiliacijos darbui perkeliant atitinkamą  $H_2O$  molekulių skaičių iš kairės į dešinę pusę, kad gauti tą patį efektą, kaip perkeliant 1 molį KCl iš dešinės į kairę pusę. Bet čia mes pasiūlysiame kitaip, būtent, apskaitysime maksimalinį osmotinį darbą perkeliant 1 molį KCl iš stipresnio į silpnesnį tirpalą. Mes galėtumėm konstruoti termodinaminę mašiną ir atlikti su ta mašina grįžtamąjį izoterminį ciklą, perleidžiant per ją tam tikrą elektros kiekį ir grąžinant sistemos pradžios padėtį manipuliuodami osmotinėmis jėgomis. Dėl vietos ir laiko stokos mes samprotausime čionai paprasčiau.

Tegu KCl tirpalų koncentracija skiriasi be galo mažai. Tad celės elektrovaromoji jėga  $dE$  bus irgi be galo maža. Praėjus per tą celę iš dešinės į kairę pusę  $F$  kulonų, atliktas elektriškas darbas bus  $FdE$  ir to darbo vaisius — perkėlimas 1 molio KCl iš dešinės į kairę pusę. Kadangi mes čia operuojame su labai silpnais tirpalais, tai jie yra visiškai disociuoti ir todėl perkėlimas 1 molio KCl reiškia perkėlimą 1 gr. iono  $K^+$  ir vieno gr. iono  $Cl^-$  iš dešinės į kairę pusę. Vadinasi, iš stipresnio į silpnesnį tirpalą, t. y. tokia kryptimi, kuria veikia osmotinis spaudimas. Tegu abiejų tirpalų osmotinio spaudimo skirtumas bus  $dP$  ir tūris, kuriame randasi 1 gr. ionas  $V$  (tai bus tūris kalbamu atveju, kuriame randasi 1 molis KCl, nes čia mes turime binarinį vienvalentinį elektrolitą). Taigi osmotinio

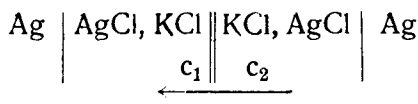
spaudimo atliktas darbas kiekvienam ionui bus  $V \cdot dP$ , o abiems ionams  $2 VdP$ . Bet kadangi osmotinis darbas turi būti lygus elektriškam darbui, tai  $FdE = 2 VdP$ .

Labai silpniems tirpalams mes taikome dujų dėsnius. Vadinasi,  $P = C \cdot RT$  ir  $dP = RT \cdot dC$ . Taigi  $FdE = 2 VRTdC$  arba kadangi  $V = \frac{1}{C}$ , tai  $FdE = 2RT \frac{dC}{C}$ . Integruojame paskutinę lygtį koncentracijos ribose  $c_2 - c_1$  ir gauname:

$$FE = 2RT \ln \frac{C_2}{C_1}, \text{ iš kur } E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad . \quad . \quad (18)$$

Tai yra formulė reikšti koncentracijos celės be transporto elektrovaromajai jėgai, kada celės elektrolitas yra binarinis (duoda du ione).

Ta pati celė su transportu atrodytų taip:



Sitos celės elektrovaromoji jėga, kaip jau parodyta anksčiau, bus:

$$E = \frac{2u}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

Skirtumas čia tik tas, kad skaityklyje vieton aniono greitumo paimtas kationo greitumas, nes čia elektrodai apgręžiami iš atžvilgio į anioną. Taigi aišku, kad išmatavę tos pačios celės su transportu ir be transporto elektrovaromąsias jėgas ir padalinę elektrovaromąją jėgą su transportu į elektrovaromąją jėgą be transporto, gausime:  $\frac{u}{u+v} = n_k$  (kationo transporto skaičius). Tai Helmholtz'o metodas transporto skaičiui nustatyti, ir, reikia pasakyti, vienas iš geriausių metodų šitam dydžiui surasti.

Pastarosios celės su transportu elektrovaromoji jėga įvairiomis koncentracijomis yra ši:

| Koncentracija    | E išmatuota  | E apskaityta |
|------------------|--------------|--------------|
| 0,5 M — 0,05 M   | 0,0536 voltų | 0,0556 voltų |
| 0,1 M — 0,01 M   | 0,054 „      | 0,0565 „     |
| 0,05 M — 0,005 M | 0,0547 „     | 0,0569 „     |
| 0,01 M — 0,001 M | 0,056 „      | 0,0578 „     |

Tos pačios celės be transporto elektrovaromoji jėga:

| Koncentracija    | E išmatuota  | E apskaityta |
|------------------|--------------|--------------|
| 0,05 M — 0,5 M   | 0,1074 voltų | 0,1095 voltų |
| 0,01 M — 0,1 M   | 0,109 „      | 0,1112 „     |
| 0,005 M — 0,05 M | 0,1109 „     | 0,1140 „     |

Taigi K iono transporto skaičius KCl koncentracijos ribose 0,5 — 0,05 M —  $n_k = \frac{0,0536}{0,1074} = 0,499$ .

Hittorf'as analitiniu būdu nustatė 0,496.

Koncentracijos ribose 0,1 — 0,01 M  $n_k = \frac{0,054}{0,109} = 0,497$ ,  
o Hittorf'as šitos koncentracijos ribose nustato 0,496.

Taigi iš viso to mes matome, kad termodinamika gerai išsprendžia įvairias galvanines problemas, bet ji visai neužsima galvaninių procesų mechanizmo aiškinimu.



## 4 §. Osmotinė galvaninės celės teorija

Tirpimo spaudimo sąvoka. Dvigubas elektros sluoksnis metalo ir elektrolito kontakto vietoje. Osmotinių ir elektriškų jėgų pusiausvira. Kationų ir anionų elektriško potencialo formulės. Galvaninės celės osmotinė teorija. Koncentracijos celių su transportu ir be transporto osmotinė teorija. Dviejų skysčių (dviejų elektrolitų arba to paties elektrolito dviejų skirtingų tirpalų) kontakto potencialas. Tirpingumo spaudimo sąvokos trūkumai. Kitos elektriško potencialo teorijos.

Nernstas pirmutinis 1888—1889 metais išaiškino potencialų skirtumo susidarymą metalo ir elektrolito kontakto vietoje ir pasirėmęs osmotine tirpalų teorija ir elektrolitinės disociacijos teorija davė elektriškiems kationo ir aniono potencialams formules.

Dauguma metalų įkišti į vandenį užsitaiso neigiamai, o vanduo teigiamai, taip, kad metalo ir vandens kontakto vietoje susidaro dvigubas elektros sluoksnis. Taip pat kai kurie metalai įkišti į tų metalų tirpalus užsitaiso neigiamai, o patys tirpalai užsitaiso teigiamai. Kiti metalai tokiomis sąlygomis užsitaiso teigiamai, o jų druskų tirpalai neigiamai. Prie pirmos rūšies priklauso visi netaurieji metalai, kaip šarminiai ir žemės šarminiai metalai ir tokie metalai, kaip cinkas, alavas, kadmis, švinas, geležis, nikelis ir t. t. Prie antros rūšies metalų priklauso gyvsidabris ir visi taurieji metalai. Galop, sekdami procesą galvaninėje celėje mes konstatuojame, kad vienas metalas (anodas) tirpsta, t. y. siunčia į elektrolitą ioneis, o kitas metalas išsiskiria ant katodo, vadinasi, ionai iš elektrolito nusėda ant metalo ir tų ionų įlydžiai neitralizuojami (deionizacija).

Iš analogijos su skystos ar kietos medžiagos garavimu, Nernstas prileidžia, kad kiekvienas metalas pasižymi tam tikru palinkimu pereiti į ionų būklę, nelyginant kaip kiekvienas skystas arba kietas kūnas pasižymi palinkimu pereiti į garų

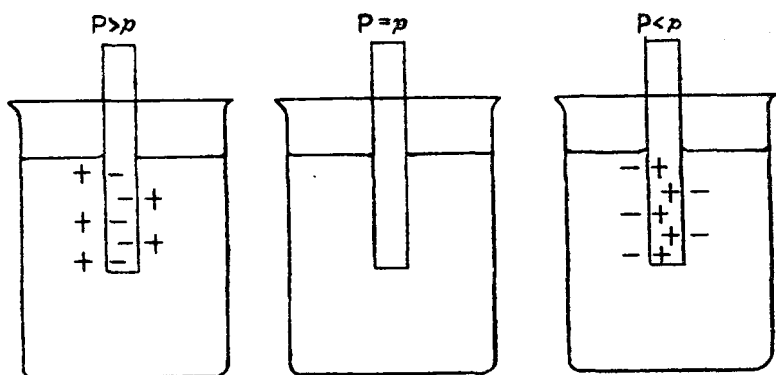
būklę. Šito palinkimo pereiti į garų būklę matu (miera) mes laikome skysto ar kieto kūno garų spaudimą. Taip pat kietas kūnas, sakysime, cukrus, įmestas į vandenį tirpsta. Mes čia kalbame apie palinkimą kieto kūno pereiti į tirpalo būklę ir priskiriame kiekvienam kūnui tam tikrą tirpimo spaudimą iš analogijos su garų spaudimu. Taigi Nernstas ir mano, kad ir kiekvienas metalas pasižymi tam tikru tirpingumo arba tirpimo spaudimu (vokiškai Lösungsdruck) ir tasai dydis, anot Nernsto, yra charakteringas metalams, nes pasirėmus tuo dydžiu galima spręsti apie pagrindines elektrochemiškas metalo savybes.

Taigi, įkišus metalą į jo druskos tirpalą, arba net į vandenį, jis siunčia į tirpalą arba vandenį savo ionus. Tokiu būdu metalas pats užsitaiso elektriškai neigiamai, o artimiausis jam elektrolito sluoksnis — elektriškai teigiamai. Tokiu būdu kontakto vietoje susidaro dvigubas elektriškas sluoksnis. Bet, antra vertus, ionai reiškia osmotinį spaudimą, ir tasai spaudimas stengiasi išmesti ionus iš tirpalo ant metalo. Taigi osmotinis ionų spaudimas veikia prieš tirpimo spaudimą ir galop didėjant ionų koncentracijai tirpale sustabdo tirpimo spaudimo veikimą, nelyginant kaip cukraus tirpimo spaudimas sustabdomas ištirpinto cukraus palinkimu kristalizuotis, kada to cukraus koncentracija darosi pakankamai didelė. Žodžiu, įkišus metalą į elektrolitą nusistato pusiausvira tarp tirpimo spaudimo iš vienos pusės ir osmotinio spaudimo + elektriškos traukos jėga, iš antros pusės, nes savaime aišku, kad susidaręs dvigubas elektriškas sluoksnis trukdo ionų perėjimą nuo metalo į tirpalą. Šita pusiausvira tarp osmotinių ir elektriškų jėgų nusistato labai greitai, beveik akimirka, ir tokiam pusiausviros dvigubam sluoksniui susidaryti reikalinga tiek maža ionų, kad jų kiekio negalima nustatyti analitiniais metodais.

15 piešinys padės mums geriau suprasti šituos santykius. Pažymėsime metalo tirpimo spaudimą ženklu  $\pi$  ir osmotinį to metalo ionų spaudimą ženklu  $P$ . Čia gali būti trys atsitikimai:

1)  $\pi > P$ ; tada metalas siunčia ionus į tirpalą ir tokia metalo ionizacija tęsiasi tol, kol to metalo ionų osmotinis spaudimas pasidarys lygus  $\pi$ . Bet, kaip jau pasakyta, tas įvyksta akimirka. Tada mes turime kontakto vietoje neigiamą įlaidį ant

metalo ir teigiamą įlydį ant elektrolito. Taip elgiasi visi netaurieji metalai (15 pieš. iš kairės pusės).



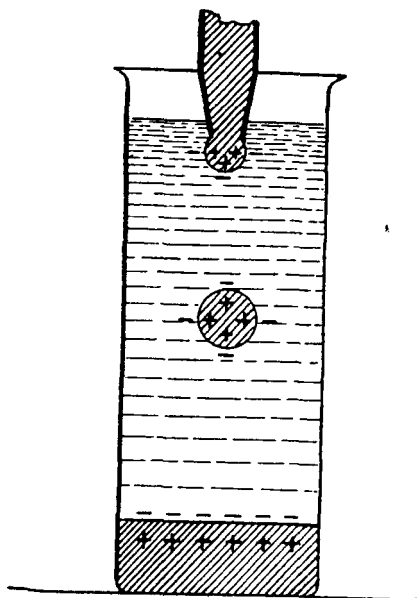
15 pieš.

2)  $\pi < P$ . Čia osmotinis ionų spaudimas yra didesnis kaip metalo tirpimo spaudimas. Todėl tasai osmotinis spaudimas išmeta metalo ioneus ant metalo ir tie ionai atiduoda metalui savo teigiamus įlydžius ir užtaiso jį teigiamai. Taigi artimiausiame nuo metalo elektrolito sluoksnyje susidaro nedateklis teigiamų ionų, t. y. perteklis neigiamų ionų, vadinasi, tasai elektrolito sluoksnis užsitaiso neigiamai. Pusiausvira ir čia pasiekama akimirka (žiūr. 15 pieš. iš dešinės pusės).

3) Galop būna ir taip, kad  $\pi = P$ . Tad kontakto vietoje nesusidaro jokio potencialų skirtumo (žiūr. 15 pieš. viduryje).

Apie dvigubą elektros sluoksnį kontakto vietoje jau seniai kalbėjo Helmholtz'as, bet tokio dvigubo sluoksnio buvimą įrodė Palmaer 1898 metais sekančiu bandymu. 16 piešinys atvaizduoja stiklo cilinderį, ant kurio dugno užpiltas tyro gyvsidabrio sluoksnis. Ant to gyvsidabrio užpiltas  $\text{HgNO}_3$  tirpalas ir į tą tirpalą iš viršaus įeina stiklo vamzdžio siauras galas, iš kurio į tirpalą varva smulkūs gyvsidabrio lašai. Jeigu yra toksai dalykas kaip dvigubas elektros sluoksnis, tai apie kiekvieną gyvsidabrio lašą turi susidaryti toksai dvigubas sluoksnis. Gyvsidabriui, kaip ir tauriesiems metalams, galioja  $\pi < P$ .

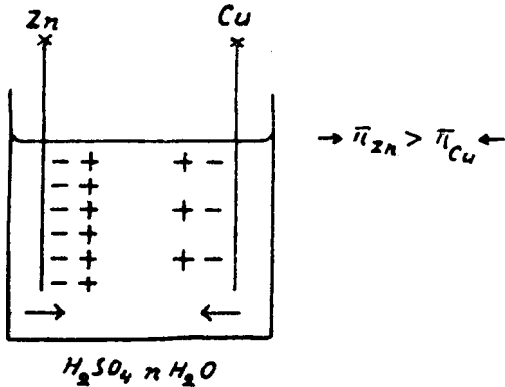
Vadinasi, gyvsidabrio ionai iš elektrolito nusėda ant lašo paviršiaus ir užtaiso tą paviršių teigiamai, o apie tą lašą susidaro anionų pertekliaus sluoksnis. Lašas krinta žemyn ir neša su savim tą dvigubą sluoksnį. Pasiekus gyvsidabrij ant cilindro dugno, lašai, atiduodami tam gyvsidabriui ant dugno savo teigiamus įlydžius, susilieja su tuo gyvsidabriu, bet atitinkamas tam lašo teigiamam įlydžiui gyvsidabrio ionų kiekis pereina į tirpalą. Aišku, kad tasai ionų kiekis bus toks pat kaip lašų atneštas anionų kiekis, ir todėl arti nuo gyvsidabrio paviršiaus ant dugno merkuro nitrato koncentracija turi padidėti, tuo tarpu kaip viršutinėje cilindro dalyje ta koncentracija turi sumažėti. Palmaer tikrai įrodė, kad tęsiant bandymą pakankamai ilgai, koncentracija viršutiniame tirpalo sluoksnyje, kur susidaro lašai, mažėja beveik 50%, tuo tarpu kaip koncentracija tirpalo apačioje atitinkamai didėja. Taigi Helmholtz'o dvigubo elektrinio sluoksnio buvimą reikia laikyti įrodytu.



16 pieš.

Grįžtame dabar prie galvaninės celės mechanizmo. Volta galvaninėje celėje mes turime cinką ir varį, įkištus į parūškintą vandenį. Įkišus cinko ir vario plokšteles, tuojau apie tas plokšteles susidaro dvigubi elektros sluoksniai (žiūr. 17 pieš.). Kadangi tokiomis sąlygomis ir vario tirpimo spaudimas yra didesnis kaip jo ionų spaudimas (vario ionų iš pradžios čia visai nėra), tai ir vario plokštelė, kaip ir cinko plokštelė, užsitaiso neigiamai, o elektrolitas arti nuo abiejų metalų užsitaiso teigiamai. Pusiausvira tarp elektrinių ir osmotinių jėgų pasiekama čia akimirka ir ta pasiekta padėtis gali laikytis neribotą laiką, jeigu tik paimti gryni metalai, tyras vanduo ir prie to vandens pridėta truputis tyros sieros rūkšties. Bet sujungus cinko ir vario plokšteles viela, tuojau per vielą nuo cinko į varį

eina neigiama srovė ir nuo vario į cinką teigiama srovė, o per elektrolitą priešinga kryptimi. Dalykas tas, kad cinko tirpimo spaudimas  $\pi_{zn}$  yra žymiai didesnis kaip vario tirpimo spaudimas  $\pi_{cu}$ . Todėl įkišus varį į elektrolitą, ant jo susidaro mažesnis neigiamas elek-

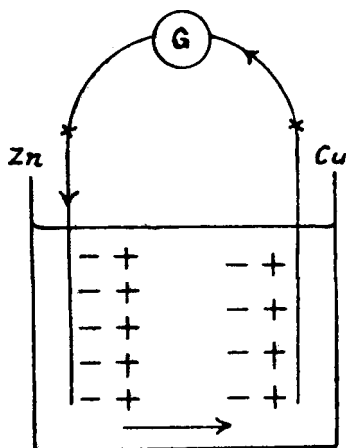


### 17 pieš.

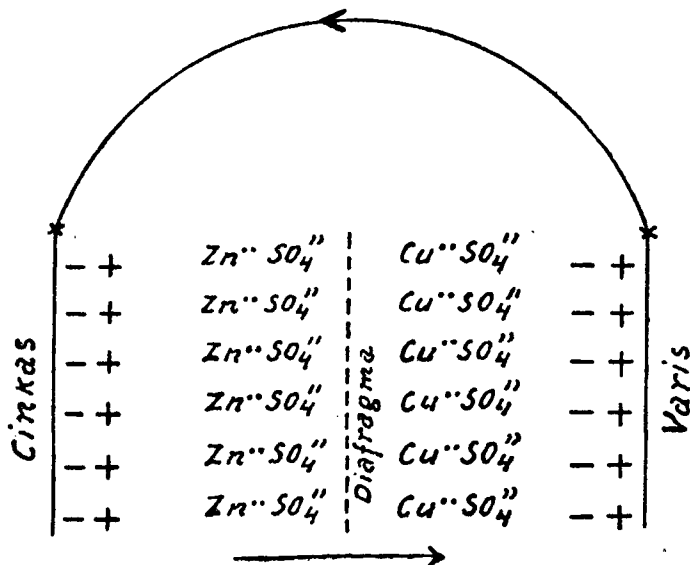
ra. Dėl šitos srovės neigiamas cinko įlydis mažėja ir cinkas siunčia naujus ioneus į elektrolitą, kad atstačius dvigubo elektros sluoksnio pusiausvirą. Antra vertus, neigiamas vario įlydis didėja dėl šitos srovės, o to įlydžio padidėjimas trukdo tolimesnę vario ionizaciją. Už tat tas padidėjęs vario įlydis ima traukti teigiamus ioneus iš elektrolito. Mūsų elektrolitas — parūkštintas vanduo ir jame sulyginti daug vandenilio teigiamų ioneų. Todėl tie ionei pritraukiami prie vario atiduoda tam variui savo teigiamus įlydžius, taip kad varis galop tampa teigiamai užtaisytas. Vandenilio ionei, atidavę savo teigiamus įlydžius, yra vandenilio atomai, kurie jungiasi tarp savęs ir sudaro vandenilio molekulas. Galop vandenilis burbulų pavidale pasirodo ant vario plokštelės.

18 piešinys atvaizduoja Volta celę, sujungus varį ir cinką viela. Tokiomis sąlygomis varis yra teigiamas elektrodas, o cinkas neigiamas elektrodas, ir teigiama srovė eina per vielą nuo vario į cinką, o per elektrolitą nuo cinko į varį. Srovė eina, cinkas tirpsta (ionizuojasi), vandenilis išsiskiria ant vario ir šitie procesai vyksta tol, kol yra cinkas sujungtas su variu.

19 piešinys paaiškina Danielio elemento veikimo mechanizmą. Mes čia turime du elektrolitu: iš kairės pusės  $ZnSO_4$  tirpalas, o iš dešinės  $CuSO_4$  tirpalas. Abudu tirpalai perskirti diafragma iš akytos medžiagos. Įkišame į  $ZnSO_4$  tirpalą cinko plokštelę arba stiebą, o į  $CuSO_4$  tirpalą — vario plokštelę. Cinkas jonizuojasi ir prie jo akimirka susidaro pusiau-sviros dvigubas elektros slukšnis — neigiamas įlydis ant cinko, o teigiamas ant elektrolito. Taip pat dvigubas elektros slukšnis akimirka susidaro ir ant vario, bet dabar teigiamas įlydis ant vario, o neigiamas ant elektrolito. Dalykas tas, kad net ir silp-



18 pieš.



19 pieš.

desnis kaip vario tirpimo spaudimas ir todėl čia dvigubas elektros sluoksnis susidaro išskrintant vario ionams ant vario ir tokiu būdu arti nuo vario susidaro nedateklus vario ionų arba perteklius anionų. Jeigu Danielio elementas atdaras, t. y. jeigu cinkas ir varis nesujungti viela, tai jame jokių medžiaginių atmainų negalima bus pastebėti. Bet sujungus cinką ir varį viela, teigiama srovė eis per vielą nuo vario į cinką, nes vario potencialas teigiamas, o cinko neigiamas. Tada bus panaikinta dvigubo sluoksnio pusiausvira, nes vario teigiamas, o cinko neigiamas įlydžiai mažės. Pusiausvira bus visą laiką atstatoma cinko tolimesniu tirpimu (ionizacija) ir vario nusodinimu ant vario plokštelės (vario deionizacija). Taigi cinko masė mažės,  $\text{ZnSO}_4$  tirpalas stiprės, o  $\text{CuSO}_4$  tirpalas silpnės ir vario masė didės. Visi šitie procesai vyks tol, kol cinkas bus sujungtas su variu ir kol tas cinkas nebus išaikvotas. Pertraukus srovę, visi šitie procesai sustos ir mes turėsime apie elektrodus tik elektros dvigubus sluoksnius pusiausviroje. Taip, pasirinkęs osmotinę teoriją, Nernstas aiškina galvaninės celės veikimą.

Prileidžiant kartu su Nernstu, kad metalo tirpimo spaudimui, lygiai kaip ir to metalo ionų osmotiniam spaudimui galioja dujų dėsniai, nesunku išvesti formulę potencialų skirtumui tarp metalo ir elektrolito. Pažymėsime šitą potencialų skirtumą ženklu  $E$ , metalo tirpimo spaudimą ženklu  $\pi$  ir to metalo ionų osmotinį spaudimą ženklu  $P$ . Įkišus šitą metalą į jo druskos tirpalą, tuojau apie jį susidaro dvigubas elektros sluoksnis. Tegu  $\pi > P$ . Tad ant metalo mes turime neigiamą įlydį, o ant elektrolito teigiamą. Metalas, įkištas į savo druskos tirpalą sudaro tai, kas vadinama apgrėžiamu elektrodu. Cinkas, įkištas į  $\text{ZnSO}_4$  tirpalą arba varis, įkištas į  $\text{CuSO}_4$  tirpalą, yra tokių apgrėžiamų elektrodų pavyzdžiai, tuo tarpu kaip cinkas arba varis, įkišti į sieros rūkšties tirpalą, yra neapgrėžiamų elektrodų pavyzdžiai. Jeigu metalas, įkištas į elektrolitą su to metalo ionais, savaimi ionizuojasi, kaip, sakysime, cinkas įkištas į  $\text{ZnSO}_4$  tirpalą, tai suteikus tam metalui išoriai neigiamą įlydį, prie jo bus traukiami jo ionai iš elektrolito, o suteikiant jam išoriai teigiamą įlydį, jis siųs ionus į elektrolitą. Bet ir vienu ir antru atveju metalo paviršius nepasikeis. Taigi mes čia ir operuojame su tokiu apgrėžiamu elektrodu. Tegu mūsų metalas  $v$  yra  $v$ -valentis. Suteikiame jam  $v F$  kulonų teigiamos elektros.





Pirmas lygties dešinėsios pusės narys susideda iš konstantų, nes  $\pi$  tirpimo spaudimas, anot Nernsto, irgi yra charakteringa metalui konstanta. Pažymėsime šitą pirmą narį ženklu  $E_0$  (vadinasi,  $E_0 = \frac{RT}{vF} \ln \frac{RT}{\pi}$ ). Tad Nernsto formulė metalo potencialui atrodys taip:

$$E = E_0 + \frac{RT}{vF} \ln C_1. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Formulė rodo, kad  $E = E_0$ , kada  $C_1 = 1$ , kitaip sakant, kada mes tirpalo litre turime 1 gr. ionų metalo, tada  $E_0$  ir yra metalo potencialas. Tasai potencialas vadinasi *normaliniu metalo potencialu*, nes toksai tirpalas, kurio koncentracija yra 1, vadinasi normaliniu tirpalu. Taigi, žinodami šitą normalinį potencialą mes pagal Nernsto formulę galime apskaityti to metalo potencialą bet kuriai jo ionų koncentracijai  $C_1$ . Antra vertus, išmatavus tuo ar kitu metodu, apie kuriuos bus kalba sekančiam §, metalo potencialą bet kuriai žinomai mums jo ionų koncentracijai  $C_1$ , mes pagal Nernsto formulę galėsime apskaityti to metalo normalinį potencialą  $E_0$ .

Išvesta mūsų formulė galioja metalo arba kationo potencialui. Samprotaudami kaip jau parodyta, mes gauname formulę metaloido, kaip, pavyzdžiui, chloras, arba aniono potencialui. Ta formulė atrodo taip:

$$E = E_0 - \frac{RT}{vF} \ln C_1.$$

Taigi aplamai ionizacijos potencialui mes turime tokią formulę:

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{vF} \ln C_1. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

(ženklas  $+$  liečia kationus, o ženklas  $-$  anionus).

Aiškumo dėliai, parodysime dar kaip prie tos pačios Nernsto formulės elektriškam potencialui galima prieiti pasirėmus van't Hoffo izotermos lygtimi:

$$A = RT \ln K - RT \sum n \ln C$$

(tai yra maksimum darbo lygtis, žiūr. Termodinamika, puslap. 93—95).

Metalo ionizacijos lygtis, kada metalas  $v$ -valentis, at-  
rodo taip:  $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{v\oplus} + v\text{e}$ . Šioje lygtyje  $e$  reiškia elektroną:  
ionizuodamasis metalas atiduoda  $v$  elektronų ir tampa  $v$ -va-  
lenčiu kationu. Šita ionizacijos reakcija irgi baigiasi pusiau-  
svira, kuri pasiekama tada, kada metalo ionų osmotinis spau-  
dimas pasidaro lygus metalo tirpimo spaudimui.

Van't Hoffo izotermos lygtyje  $K$  reiškia reakcijos pusiau-  
sviros konstantą. Taigi metalo ionizacijos reakcijai  $K = \frac{[\text{Me}^{v\oplus}]_0}{[\text{Me}]_0}$ .  
Čia kvadratiniais skliaustais mes žymime medžiagų koncentra-  
cijas, o ženklas 0 reiškia, kad tos koncentracijos imamos pu-  
siausviros būklėje. Dydis  $\sum n \ln C$  reiškia faktinai paimtų  
koncentracijų santykį, t. y.  $\frac{[\text{Me}^{v\oplus}]}{[\text{Me}]}$ , jeigu mes nepusiausviros  
koncentracijas pažymėsime taip pat kaip ir pusiausviros kon-  
centracijas, tik be ženkliuko 0. Maksimum darbas gautas pe-  
reinant sistemai nuo saugiai pasirinktų koncentracijų prie  
pusiausviros koncentracijų yra lygus laisvos energijos suma-  
žėjimui, vadinasi —  $\Delta F$ , o ionizacijos reakcijoje lygus laisvos  
energijos atmainai.  $\Delta F = vFE$ , jeigu ionizacijos potencialas  
 $E$  ir metalo valentingumas  $v$ . Taigi mes turime lygtį:

$$-vFE = RT \ln \frac{[\text{Me}^{v\oplus}]_0}{[\text{Me}]_0} - RT \ln \frac{[\text{Me}^{v\oplus}]}{[\text{Me}]}$$

$$\text{arba } E = -\frac{RT}{vF} \ln \frac{[\text{Me}^{v\oplus}]_0}{[\text{Me}]_0} + \frac{RT}{vF} \ln \frac{[\text{Me}^{v\oplus}]}{[\text{Me}]}$$

Bet  $[\text{Me}]_0 = [\text{Me}]$ , nes tai yra metalo koncentracija, kuri  
pasilieka ta pati pusiausviroje ir nepusiausviroje. Todėl:

$$E = -\frac{RT}{vF} \ln [\text{Me}^{v\oplus}]_0 + \frac{RT}{vF} \ln [\text{Me}^{v\oplus}].$$

Pirmasai lygties dešinėsios pusės narys yra konstanta,  
nes  $[\text{Me}^{v\oplus}]_0$  yra metalo ionų koncentracija pasiekus pusiau-

svirą. Pažymėsime ją  $E_0$ . Be to, pažymėsime faktinę metalo ionų koncentraciją (nepusiausviro koncentraciją) ženklu  $C_i$ . Tad gausime tokią ionizacijos potencialui formulę:

$$E = E_0 + \frac{RT}{vF} \ln C_i.$$

Ji yra identiška su anksčiau išvesta.

Visose potencialo formulėse pasikartoja dydis  $\frac{RT}{vF}$ . Cia  $T$  reiškia absoliutinę temperatūrą,  $R$  — dujų konstantą  $= 8,32$  džaulių,  $F$  — 1 gr. ekvivalento iono įlydis  $= 96491$  kulonų.

$$\text{Taigi } \frac{RT}{vF} = \frac{8,32 T}{v \cdot 96491} = \frac{0,000086 T}{v}.$$

Bet kadangi šitas dydis dauginamas paskum į natūralinį logaritmą, tai pakeičiant šitą natūralinį logaritmą į decimalinį, šitą dydį reikia dar padauginti į 2,303

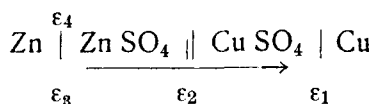
$$\text{Tad } \frac{RT}{vF} = \frac{0,000086 \cdot 2,303 \cdot T}{v} = \frac{0,000198 T}{v}.$$

Jeigu mes turime ceļę temperatūra  $18^\circ$ , tai  $T = 291$  ir  $\frac{RT}{vF} = \frac{0,058}{v}$ . Vadinasi, vienvalentėms sistemoms ioninių koncentracijų santykių decimalinis logaritmas dauginamas į 0,058, divalentėms sistemoms į 0,029 ir t. t.

Nuo Berceliuso laikų metalai buvo laikomi elektroteigiamais elementais, o metaloidai elektroneigiamais. Ir tarp metalų taurieji metalai buvo silpniau elektroteigiami kaip kiti metalai. kaip, sakysime, šarminiai, žemės šarminiai metalai, cinkas, švinas, geležis ir pan. Pakaitos reakcijose paprastai labiau teigiami metalai, kaip magnis arba cinkas, išstumia mažiau teigiamus, kaip varis, gyvsidabris arba sidabras. Todėl osmotinės elektriško potencialo teorijos kūrėjas Nernstas suteikė metalo potencialams ženklą  $+$ , o metaloidų potencialams ženklą  $-$ . Ir šiandien dar kai kurie fizikai ir chemikai prisilaiko Nernsto pažymėjimo. Bet ionizuojantis, sakysime, cinkui, elektrodas užsitaiso neigiamai, o elektrolitas teigiamai. Antra vertus, ionizuojantis cinkui, jo laisva energija mažėja, o elektrolito

laisva energija didėja ir atitinkamai elektriškas metališko cinko potencialas krinta, o elektrolito elektriškas potencialas auga. Danielio celėje chemiškas potencialas auga pereinant nuo cinko per abudu elektrolitus iki vario, atitinkamai auga ir elektriškas potencialas. Todėl dar Gibbsas manė, kad visais tais atvejais, kada metalas užsitaiso neigiamai, o elektrolitas teigiamai, elektriškam potencialui reikia suteikti — ženklą. Tokiais pat sumetimais, sakysime, chloro potencialui reikia suteikti ženklą +, nes ionizuojantis chlorui jo elektrodas (sakysime, platinuota platina prisotinta chloru) užsitaiso teigiamai, o elektrolitas neigiamai. Mes šitame reikale prisilaikysime Gibbso nuomonės, vadinasi, duosime potencialui ženklą —, kada elektrodas neigiamas, o elektrolitas teigiamas, ir ženklą +, kada elektrodas teigiamas ir elektrolitas neigiamas. Pastebėsime, vienok, kad toksai potencialų ženklinimas yra sutartinas dalykas ir iš esmės nesvarbu, ar ženklinti pagal Nernstą ar pagal Gibbsą. Vienok patogumo dėliai labai pageidaujama, kad visi fizikai ir chemikai susitartų dėl tam tikro ženklinimo būdo. Laikau reikalingu atkreipti į tai dėmesio, nes literatūroje vienur mes rasime metalų potencialus su ženklais +, o metaloidų su ženklu —, o kitur priešingai.

Pritaikinsime dabar Nernsto teoriją galvaninei celei, sakysime, Danielio celei:



Šitoje celėje, kaip mes jau žinome, varis yra teigiamas elektrodas, o cinkas neigiamas, ir elektros srovė išoriai per vielą eina nuo vario į cinką, o elektrolituose nuo cinko į varį. Taigi čia elektriškas potencialas auga einant nuo cinko per elektrolitus į varį. Danielio celėje mes turime 4 kontakto potencialus:

- 1)  $\varepsilon_1$  vario ir  $\text{CuSO}_4$  kontakto vietoje;
- 2)  $\varepsilon_2$  tirpalų  $\text{CuSO}_4$  ir  $\text{ZnSO}_4$  kontakto vietoje;
- 3)  $\varepsilon_3$  cinko ir  $\text{ZnSO}_4$  kontakto vietoje, ir
- 4) jungiančios abudu elektrodus vario vielos su cinku kontakto vietoje  $\varepsilon_4$ .

Taigi Danielio celės elektrovoromoji jėga  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4$  (lygi algebrinei kontakto potencialų sumai). Kontakto potencialą tarp cinko ir vario, kadangi jis labai mažas sulygtinti su celės elektrovoromąja jėga, mes ignoruosime. Šią potencialą tarp dviejų skirtingų metalų mes ignoruosime ir tolimesniame įvairių galvaninių celių nagrinėjime, nors tai duos mums nevisai tikslūs rezultatus. Taip pat kol kas ignoruosime ir kontakto potencialą  $\varepsilon_2$  tarp dviejų elektrolitų. Apsilaukimas tas potencialas mažas, bet netoks jau mažas sulygtinti su celės elektrovoromąja jėga, kad leistina būtų jį atmesti. Vis dėlto kontakto potencialas tarp  $\text{CuSO}_4$  ir  $\text{ZnSO}_4$  toks mažas, kad leistina jį atmesti. Tokiomis sąlygomis Danielio celės elektrovoromoji jėga  $E = \varepsilon_3 + \varepsilon_1$

Bet einant Nernsto teorija vario potencialas

$$\varepsilon_1 = \frac{RT}{vF} \ln \frac{\pi_{\text{Cu}}}{P_{\text{Cu}}} \text{ ir cinko potencialas } \varepsilon_3 = \frac{RT}{vF} \ln \frac{\pi_{\text{Zn}}}{P_{\text{Zn}}}.$$

Bet šitie du potencialai Danielio celėje turi priešingus ženklus.

Todėl:

$$E = -\frac{RT}{vF} \ln \frac{\pi_{\text{Cu}}}{P_{\text{Cu}}} + \frac{RT}{vF} \ln \frac{\pi_{\text{Zn}}}{P_{\text{Zn}}} = \frac{RT}{vF} \ln \frac{\pi_{\text{Zn}}}{\pi_{\text{Cu}}} + \frac{RT}{vF} \ln \frac{P_{\text{Cu}}}{P_{\text{Zn}}}. \quad (6)$$

Šitoje lygtyje  $P_{\text{Zn}}$  ir  $P_{\text{Cu}}$  reiškia cinko ir vario ionų osmotinius spaudimus. Kadangi  $P = C \cdot RT$ , tai osmotinių spaudimų santykį galima pakeisti koncentracijų santykiu ir tada

$$E = \frac{RT}{vF} \ln \frac{\pi_{\text{Zn}}}{\pi_{\text{Cu}}} + \frac{RT}{vF} \ln \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Zn}}}.$$

Tai yra Nernsto elektrovoromosios jėgos formulė Danielio elementui. Pirmasis tos formulės dešinėsios pusės narys yra konstanta, nes mes čia turime Zn ir Cu tirpimo spaudimus, kurie anot Nernsto yra charakteringos metalams konstantos.

$$\text{Taigi parašę } \frac{RT}{vF} \ln \frac{\pi_{\text{Zn}}}{\pi_{\text{Cu}}} = E_0,$$

mes turėsime elektrovoromąją jėgą tokią lygtį:

$$E = E_0 + \frac{RT}{vF} \ln \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Zn}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Iš šitos formulės matyti, kad Danielio elemento elektrovaromoji jėga pareina nuo  $\text{Cu}^{++}$  ir  $\text{Zn}^{++}$  ionų koncentracijų, t. y. nuo paimtų  $\text{CuSO}_4$  ir  $\text{ZnSO}_4$  koncentracijų. Paprastai imamos tos pačios druskų koncentracijos ir todėl ir joninės koncentracijos beveik nesiskiria. Tokiu atveju  $E = E_0$ . Jeigu norima gauti didesnę elektrovaromąją jėgą, tai iš formulės matyti, kad reikia paimti stiprų vario sulfato tirpalą ir silpną  $\text{ZnSO}_4$  tirpalą. Kad padidinti celės laidumą ir sumažinti tokiu būdu elektros energijos nuostolius dėl Joulio šilimos, prie silpno  $\text{ZnSO}_4$  tirpalo pridedama šiek tiek sieros rūkšties.

Galima ir kitaip parašyti Danielio celės elektrovaromosios jėgos formulę. Aplamai turėdami bet kurią galvaninę celę, mes visų pirma nustatome kuris elektrodas yra teigiamas, kuris neigiamas. Rašome abiejų elektrodų potencialus ir atimame nuo teigiamo potencialo neigiamą. Danielio celėje teigiamas

elektrodas varis ir vario potencialas  $E_{\text{Cu}} = E_{0\text{Cu}} + \frac{RT}{vF} \ln C_{\text{Cu}}$ .

Neigiamo cinko elektrodo potencialas  $E_{\text{Zn}} = E_{0\text{Zn}} + \frac{RT}{vF} \ln C_{\text{Zn}}$ .

Atimdami nuo pirmosios lygties antrąją, gausime Danielio celės elektrovaromąją jėgą

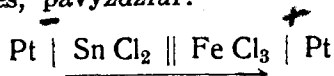
$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E_{0\text{Cu}} - E_{0\text{Zn}} + \frac{RT}{vF} \ln \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Zn}}}.$$

Paėmus  $\text{CuSO}_4$  ir  $\text{ZnSO}_4$  tokias koncentracijas, kad ionų koncentracijos būtų vienodos, mes turėsime:  $E = E_{0\text{Cu}} - E_{0\text{Zn}}$ . Vadinasi tokios Danielio celės elektrovaromoji jėga bus lygi vario ir cinko normalinių potencialų skirtumui. Normalinis vario potencialas  $E_{0\text{Cu}} = +0,627$  o normalinis cinko potencialas  $E_{0\text{Zn}} = -0,476$  (kaip tuos normalinius potencialus surasti parodysime sekančiame §). Taigi Danielio celės elektrovaromoji jėga bus:

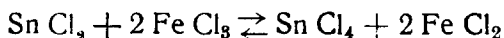
$$E = +0,627 - (-0,476) = +1,103 \text{ voltų.}$$

Danielio celė yra tipinga pirminė galvaninė celė. Tokios celės vadinasi cheminėmis celėmis, nes jose vyksta tam tikra cheminė reakcija.

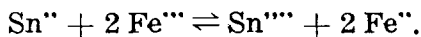
Antrą grupę galvaninių celių sudaro vadinamos oksidacijos redukcijos celės, pavyzdžiui:



Šitoje celėje vyksta reakcija:



arba rašant reakciją ionais:



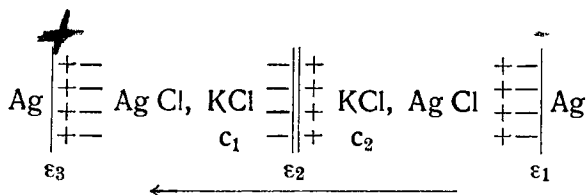
Taigi čia Fe trichloridas redukuojasi, o alavo dichloridas oksiduojasi (kitai sakant, geležies ionų teigiamų įlydžių skaičius mažėja, o alavo ionų teigiamų įlydžių skaičius didėja). Šitoje celėje platina kontakte su  $\text{FeCl}_3$  užtaisyta teigiamai o kontakte su  $\text{SnCl}_2$  — neigiamai. Mes šitas celes vėliau panagrinėsime smulkiau. Tiesą pasakius, nėra pakankamai rimto pagrindo iš esmės išskirti į atskirą grupę tas oksidacijos - redukcijos celes, nes, sakysime, ir Danielio celėje cinkas oksiduojasi, o varis redukuojasi. Ir daugumoje galvaninių celių mes turime sujungtas oksidacijos - redukcijos reakcijas.

Pagaliau trečią grupę sudaro koncentracijos celės. Šitose celėse jokių cheminių reakcijų nėra. Elektrolitas tik pereina (difunduoja) nuo didesnės koncentracijos į mažesnę koncentraciją (kitai sakant ionai difunduoja). Tuo tarpu cheminėse ir oksidacijos - redukcijos celėse ionai ne tik pereina iš vieno tirpalo į antrą, bet išsiskiria arba nusėda ant elektrodų, be to dar būna elektrodų srityje antrinių reakcijų. Pažymėti čia procesai gali būti apgręžiami ir neapgręžiami. Danielio celėje visi procesai apgręžiami. Sujungus vario ir cinko elektrodus srovė per vielą eina iš vario į cinką, pačioje celėje iš cinko į varį. Cinkas jonizuojasi, varis nusėda, koncentracija  $\text{ZnSO}_4$  didėja ir  $\text{CuSO}_4$  mažėja. Bet mes galime atstatyti pirminę padėtį pridėję prie vario ir cinko išorę priešingo ženklo elektrovaromąją jėgą. Tada varis jonizuosis, cinkas išsiskirs ant elektrodo,  $\text{CuSO}_4$  koncentracija padidės, o  $\text{ZnSO}_4$  sumažės. Bet Danielio celės procesai yra apgręžiami tik tada, kada per jas eina silpna srovė. Einant per tą celę stipresnėms srovėms, susidaro žymūs Joulio šilimos kiekiai ir be to dar gali pasirodyti ant elektrodų dujos. Tada jau mes turėsime neapgręžiamą celę. Aplamai apgręžiamose celėse neturi būti dujų atpalaidavimo, Joulio šilimos susidarymo ir ionų difuzijos.

Paprasta Volta celė, sudaryta iš cinko ir vario plokštelių, įkištų į parūkštiną vandenį, yra neapgręžiamos celės pa-

vyzdys. Sujungus cinką ir varį, cinkas tirpsta, o ant vario atsi-  
palaiduoja vandenilis. Pridėjus išorinę elektrovaromąją jėgą  
priešingo ženklo, mes nebeatstatysime pirminės padėties, nes  
dabar tirps varis, o vandenilis išsiskirs ant cinko. Pabrėšime  
čionai, kad Nernsto potencialo formulė ir galvaninės celės elek-  
trovaromosios jėgos formulė išvestos tik apgręžiamiesiems elek-  
trodamis ir apgręžiamoms celėms.

Užsiimsime dabar koncentracijos celėmis Nernsto teori-  
jos žvilgsniu. Imame pirmojo tipo koncentracijos celę su trans-  
portu, t. y. dviejų skirtingų elektrolitų su betarpiu kontaktu  
arba to paties elektrolito dviejų tirpalų skirtingų koncen-  
tracijų:



Elektrodai čia dvi sidabro plokštelės, kiekviena aptraukta  
pakankamo storumo AgCl sluoksniu (tai yra tas pats kaip  
įkišti sidabro plokšteles į kietą AgCl). Elektrolitas — KCl  
tirpalas dviejų skirtingų koncentracijų  $c_2$  ir  $c_1$ , taip kad  
 $c_2 > c_1$ . Tirpalai silpni, kad galima būtų taikinti osmotiniam  
spaudimui dujų dėsnius. Tie du KCl tirpalai prisotinti AgCl,  
nes AgCl nors ir labai mažai, bet visgi tirpsta KCl tirpaluose  
(mažiau kaip vandeny). Jeigu abudu sidabro elektrodai su-  
jungti sidabrine viela, tai mes čia turime tris kontakto poten-  
cialus. AgCl tirpingumas reguliuojamas tirpingumo arba  
ionine sandauga:  $[Ag^+] [Cl^-] = \text{const.}^*)$

Kadangi elektrolite iš dešinės pusės Cl ionų koncentracija yra  
didesnė kaip elektrolite iš kairės pusės, tai pagal tirpingumo  
sandaugą ištirpusio AgCl iš dešinės pusės bus mažiau kaip iš  
kairės pusės ir todėl iš dešinės pusės sidabras ionizuosis (jung-  
sis su Cl), o iš kairės pusės sidabro ionai bus išmetami ant  
elektrodo ir jų įlydžiai tenai bus neutralizuojami. Todėl si-  
dabro plokštelė iš dešinės pusės bus užtaisyta negiamai, o  
elektrolitas teigiamai. Pažymėsime potencialų skirtumą šitoje

\*) Žiūr. V. Čepinskio, Cheminė Pusiausvira, 7 §, pusl. 166 — 168.



vietoje  $\varepsilon_1$ . Iš kairės pusės sidabro plokštelė bus užtaisyta teigiamai, o elektrolitas neigiamai. Pažymėsime šitų potencialų skirtumą ženklu  $\varepsilon_3$ . Be to, dviejų skirtingų koncentracijų KCl kontakto vietoje mes irgi turėsime potencialų skirtumą, kurį pažymėsime ženklu  $\varepsilon_2$ . Tasai potencialų skirtumas susidaro dėl difuzijos kalio ir chloro ionų iš stipresnio tirpalo į silpnesnį tirpalą. Kadangi Cl ionai šiek tiek greitesni kaip K ionai, tai sudarius kontaktą tarp KCl koncentracijos  $c_2$  ir KCl koncentracijos  $c_1$ , silpnesnis tirpalas užsitaiso kontakto vietoje neigiamai dėl Cl ionų pertekliaus, o stipresnis tirpalas teigiamai dėl Cl ionų nedatekliaus. Todėl šitas potencialų skirtumas turi priešingą ženklą kaip potencialų skirtumai  $\varepsilon_1$  ir  $\varepsilon_3$ . Šitas potencialas  $\varepsilon_2$  yra dviejų skysčių kontakto potencialas, tiksliau būtų pasakyti, dviejų elektrolitų tirpalų kontakto potencialas, nes apilai dviejų skysčių kontakto potencialas, kaip sakysime, vandens ir alkoholio kontakto potencialas dalykas visai neištirtas, tuo tarpu kaip dviejų elektrolitų kontakto potencialas šiek tiek ištirtas. Taigi, einant Nernsto teorija šitos celės elektrovaromoji jėga bus  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_3 - \varepsilon_2$ . Potencialas  $\varepsilon_1$  yra sidabro ionizacijos potencialas. Vadinasi, einant Nernstu  $\varepsilon_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\pi_{Ag}}{P''_{Ag}}$ . Čionai  $\pi_{Ag}$  reiškia sidabro tirpimo spaudimą, o  $P''_{Ag}$  reiškia osmotinį sidabro ionų spaudimą antram tirpale (iš dešinės pusės). Taip pat

$$\varepsilon_3 = \frac{RT}{F} \ln \frac{P'_{Ag}}{\pi_{Ag}},$$

nes tai yra sidabro deionizacijos potencialas (perėjimas sidabro ionų į elektrodą). Čia  $P'_{Ag}$  reiškia sidabro ionų osmotinį spaudimą pirmame tirpale (iš kairės pusės).

Reikia dabar gauti formulę skysčių kontakto potencialui  $\varepsilon_2$ . Srovė mūsų celėje eina iš dešinės pusės į kairę pusę. Leidžiame grįžtamumo sumetimais eiti silpnai srovei šita kryptimi tol, kol per sistemą pereis 1 F kulonų. Tad atliktas elektrolitų kontakto vietoje elektriškas darbas bus  $\varepsilon_2 \cdot F$ . Šitas elektriškas darbas turi būti lygus osmotiniam darbui, nes perėjus 1 F iš dešinės į kairę pusę per dviejų skysčių kontakto vietą, bus perkelta iš stipresnio į silpnesnį tirpalą  $n_k$  kalio ionų ir tuo pačiu laiku priešinga kryptimi bus perkelta iš kairės pusės

į dešinę pusę  $n_{\text{Cl}}$  chloro jonų (Cl ir K gr. ionas ir jonų gr. ekvivalentas yra tas pats, nes tie du ionai yra vienvalečiai). Taigi perėjus tokiu būdu 1F bus atliktas osmotinis darbas.

$$n_K RT \ln \frac{P''}{P'} + n_{\text{Cl}} RT \ln \frac{P'}{P''}.$$

Ženklu  $P'$  čia pažymėti K ir Cl jonų osmotiniai spaudimai pirmam tirpale iš kairės pusės, nes jie lygūs, o ženklu  $P''$  antram tirpale iš dešinės pusės. Taigi:

$$\varepsilon_2 F = n_K RT \ln \frac{P''}{P'} + n_{\text{Cl}} RT \ln \frac{P'}{P''}$$

$$\text{arba } \varepsilon_2 = \frac{n_K RT}{F} \ln \frac{P''}{P'} - n_{\text{Cl}} \frac{RT}{F} \ln \frac{P''}{P'} = (n_K - n_{\text{Cl}}) \frac{RT}{F} \ln \frac{P''}{P'}.$$

Bet  $n_K$  ir  $n_{\text{Cl}}$  yra K ir Cl jonų transporto skaičiai.

$$\text{Vadinasi } n_K = \frac{u_K}{u_K + v_{\text{Cl}}} \text{ ir } n_{\text{Cl}} = \frac{v_{\text{Cl}}}{u_K + v_{\text{Cl}}}.$$

$$\text{Tad } \varepsilon_2 = \frac{u_K - v_{\text{Cl}}}{u_K + v_{\text{Cl}}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{P''}{P'}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Tai toksai yra kontakto potencialas to paties binarinio elektrolito dviejų skirtingų koncentracijų tirpalų (čia KCl tirpalai koncentracijų  $c_2$  ir  $c_1$ ).

Taigi mūsų koncentracijos celės elektrovaromoji jėga

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{F} \ln \frac{\pi_{\text{Ag}}}{\pi_{\text{Ag}}''} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P'}{\pi_{\text{Ag}}} + \frac{u_K - v_{\text{Cl}}}{u_K + v_{\text{Cl}}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{P''}{P'} = \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{P'_{\text{Ag}}}{P''_{\text{Ag}}} + \frac{u_K - v_{\text{Cl}}}{u_K + v_{\text{Cl}}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{P''}{P'}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9) \end{aligned}$$

Bet einant tirpingumo sandauga  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{const.}$  sidabro jonų koncentracija yra atvirkščiai proporcinga Cl jonų koncentracijai. Vadinasi ir sidabro jonų osmotinis spaudimas yra atvirkščiai proporcingas Cl jonų osmotiniam spaudimui.

$$\begin{aligned} \text{Todel } \frac{P'_{\text{Ag}}}{P''_{\text{Ag}}} &= \frac{P''}{P'} \text{ ir } E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P''}{P'} + \frac{u_K - v_{\text{Cl}}}{u_K + v_{\text{Cl}}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{P''}{P'} = \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{P''}{P'} \left( 1 + \frac{u_K - v_{\text{Cl}}}{u_K + v_{\text{Cl}}} \right) = \frac{2 u_K}{u_K + v_{\text{Cl}}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{P''}{P'}. \quad . \quad (10) \end{aligned}$$

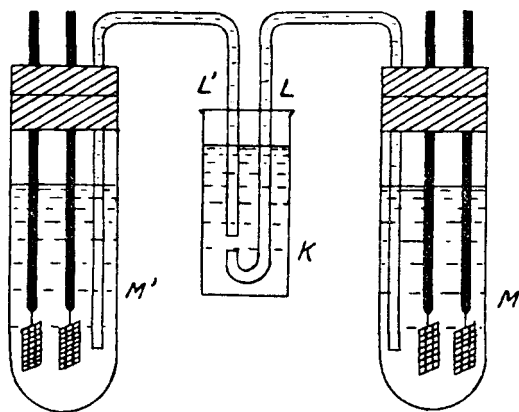
Pakeisdami osmotinius spaudimus ionų koncentracijomis mes pagaliau gausime elektrovaromajai jėgai tokią formulę:

$$E = \frac{2 u_k}{u_k + v_{Cl}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad . . . . . (11)$$

Cia C reiškia ionų koncentraciją, bet kadangi mes čia operuojame su labai silpnais binarinio elektrolito tirpalais, tai kiekvieno iono koncentracija yra lygi elektrolito koncentracijai. Tokiu būdu osmotinė Nernst'o teorija duoda koncentracijos celei su transportu tokią pat formulę, kokia išvesta Helmholtz'o termodinaminiai. Tai yra rimtas Nernst'o teorijos tikrumo įrodymas.

Mes čia turime celę, kurios elektrodai apgręžiami iš atžvilgio į anioną. Čionai elektros perkėlime dalyvauja tik K ir Cl ionai. Bet iš dešinės celės pusės sidabras jungiasi su Cl ir paliuosuoja K ionus. Tasai K ionas patenka į kairę pusę ir jungiasi su chloro ionu, kuris paliuosuojamas išskyrimu sidabro ant elektrodo. Tokiu būdu ir išeina, kad KCl perkeliamas iš dešinės į kairę pusę. Todel šitos celės elektrovaromosios jėgos formulėje ir figuruoja kationo transporto skaičius.

20 piešinys duoda tokios koncentracijos celės su transportu vaizdą. Mes čia turime du cilinderius M' ir M iki  $\frac{3}{4}$  užpildytus: pirmasis KCl tirpalu koncentracijos  $c_1$ , o antrasis KCl tirpalų koncentracijos  $c_2$ . Abudu cilinderiai turi po du elektrodus tos pačios rūšies, kurie per cilinderių kamščius įleisti į elektrolitus. Elektrodai pagaminti taip: į stiklo vamzdelį iš apačios įlydyta platinos plokštelė, įpilta į vamzdelį gyvsidabrio ir į tą gyvsidabrij

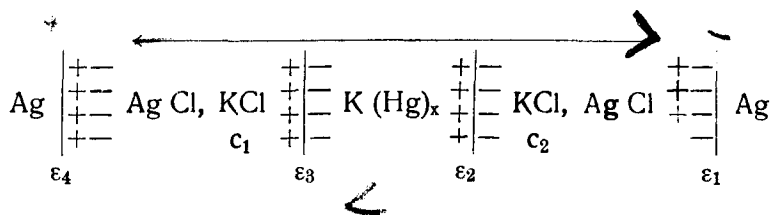


20 pieš.

įkišta vario viela, kad sudaryti kontaktą su elektrodu. Prieš vartojant platinos elektrodus, jie aptraukiami pa-

kankamo storumo sidabro sluoksniu. Tam tikslui jie trumpam laikui pavartojami katodais sidabro voltametre ( $\text{AgNO}_3$  tirpale). Paskum tie elektrodai imami jau anodais  $\text{HCl}$  arba rūkščiame pakankamo stiprumo  $\text{NaCl}$  tirpale. Tada tie elektrodai apsitraukia pakankamo storumo  $\text{Ag}$  sluoksniu. Cia paimta po du elektrodu iš kairės ir dešinės pusės, todėl kad labai sunku pagaminti visiškai vienodus elektrodus. Todėl, sakysime iš pradžios vienas elektrodas iš kairės pusės kombinuojamas su vienu elektrodu iš dešinės pusės ir matuojama elektrovaromoji jėga. Paskum tas elektrodas kombinuojamas su antru elektrodu ir galop taip pat elgiamasi su antruoju kairiosios pusės elektrodu. Taigi atliekama 4 elektrovaromosios jėgos matavimai ir iš keturių matavimų imamas aritmetinis vidurys didesnio tikslumo dėliai. Kontaktui tarp  $\text{KCl}$  tirpalų sudaryti imamas trečias indas  $\text{K}$  tarp cilindrių  $\text{M}'$  ir  $\text{M}$ . Tasai indas pripilamas sumaišius lygiomis dalimis tirpalą  $\text{KCl}$  koncentracijos  $c_1$  ir koncentracijos  $c_2$ . Tikrumoje sudarius kontaktą tarp  $\text{KCl}$  tirpalų koncentracijų  $c_1$  ir  $c_2$ , labai greitai susidaro pereinamasai tirpalo sluoksnis su tolydiniu koncentracijos perėjimu vieno tirpalo į kitą. Matematinė proceso teorija duoda tą patį rezultatą, sudarius kontaktą tarp dviejų  $\text{KCl}$  tirpalų iš lygių kiekvieno tirpalo mišinio.

Užsiimsime dabar antrojo tipo koncentracijos celėmis, t. y. be transporto. Tokios celės schema yra:



Šitoje celėje tie patys elektrolitai ir tie patys elektrodai kaip pirmojo tipo celėje su tuom tik skirtumu, kad tarp  $\text{KCl}$  tirpalų įterptas skystas kalio amalgamos  $\text{K(Hg)}_x$  sluoksnis. Čia mes turime keturius kontakto potencialus  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  ir  $\varepsilon_4$ , ir einant Nernst'ui tokios celės elektrovaromoji jėga bus šitų keturių potencialų suma. Čia transporto  $\text{KCl}$  iš dešinės į kairę pusę nėra, bet visgi einant srovei per celę, kaip rodo iešma, vaisius bus toks, kad, tarytum,  $\text{KCl}$  bus perkeltas iš stipresnio į silpnesnį tirpalą. Kontakto potencialai  $\varepsilon_1$  ir  $\varepsilon_4$  susidaro

šitaip: iš dešinės sidabras jungiasi su Cl. Vadinasi sidabras ionizuojasi ir sidabro plokštelė iš dešinės pusės užsitaiso neigiamai, o elektrolitas teigiamai. Pasiliuosavęs tuo būdu K ionas srovės įtakoje pereina iš ioninės būklės į amalgamą. Vadinasi, cionai K deionizuojasi ir todėl kontakto vietoje  $\varepsilon_2$  elektrolitas KCl užsitaiso neigiamai, o amalgama teigiamai. Bet tos pačios srovės įtakoje kontakto vietoje  $\varepsilon_3$  kalis iš amalgamos pereina į ionų būklę, vadinasi ionizuojasi. Todel šitoje vietoje amalgama užsitaiso neigiamai, o elektrolitas KCl teigiamai. Tokiu būdu susidaro šitie du kontakto potencialai  $\varepsilon_2$  ir  $\varepsilon_3$ . Kalio ionas, patekęs iš amalgamos į KCl tirpalą iš kairės pusės suriša Cl ioną, o paliuosuotas tokiu būdu  $\text{Ag}^+$  ionas nusėda ant elektrodo. Todel visų šitų procesų išdava, perėjus 1 F per celę iš dešinės į kairę pusę ir bus, išnykimas 1 KCl iš dešinės pusės ir susidarymas 1 KCl iš kairės pusės. Kaip rodo schema, čia visi kontakto potencialai veikia ta pačia kryptimi ir todėl tokios celės elektrovaromoji jėga

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\pi_{\text{Ag}}}{P''_{\text{Ag}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P''_{\text{K}}}{\pi_{\text{K}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\pi_{\text{K}}}{P'_{\text{K}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P'_{\text{Ag}}}{\pi_{\text{Ag}}} = \frac{RT}{F} \left( \ln \frac{P'_{\text{Ag}}}{P''_{\text{Ag}}} + \ln \frac{P''_{\text{K}}}{P'_{\text{K}}} \right) = \frac{RT}{F} \left( \ln \frac{P'_{\text{Ag}}}{P''_{\text{Ag}}} + \ln \frac{P''_{\text{K}}}{P'_{\text{K}}} \right). \quad (12)$$

Cionai  $P_{\text{Ag}}$  reiškia sidabro ionų osmotinį spaudimą viename ir antrame tirpaluose, o  $P_{\text{K}}$  reiškia K ionų osmotinį spaudimą tuose pačiuose tirpaluose. Bet tasai K ionų osmotinis spaudimas yra tas pats, kaip ir Cl ionų osmotinis spaudimas. Todel mes šituos spaudimus žymime raide P. Kadangi einant AgCl tirpingumo sandauga sidabro ionų koncentracijos iš abiejų pusių yra atvirkščiai proporcingos Cl ionų koncentracijoms, tai ir osmotiniai Ag ionų spaudimai yra atvirkščiai proporcingi osmotiniams Cl ionų spaudimams. Vadinasi,

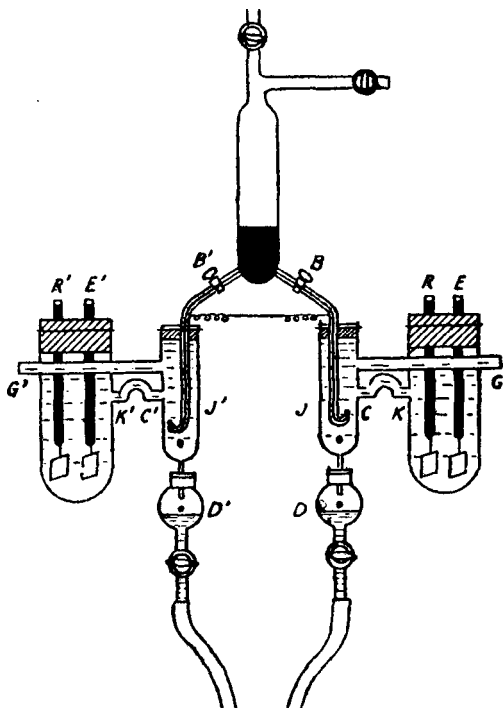
$$\frac{P'_{\text{Ag}}}{P''_{\text{Ag}}} = \frac{P''}{P'} \text{ ir } E = \frac{2 RT}{F} \ln \frac{P''}{P'}. \quad (13)$$

arba pakeičiant osmotinius spaudimus Cl arba K ionų jų koncentracijomis, gauname:

$$E = \frac{2 RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}. \quad (14)$$

(ir čia  $C$  reiškia ionų koncentraciją). Taigi ir koncentracijos celei be transporto Nernst'o teorija duoda tokią pat formulę kaip ir termodinaminė teorija (žiūr. anksčiau).

21 *piešinys* atvaizduoja šito antrojo tipo koncentracijos celę. Čia  $R$ ,  $E$ ,  $R'$  ir  $E'$  yra  $\text{AgCl}$  elektrodai, paruošti taip, kaip jau aprašyta dėl pirmojo tipo koncentracijos celės (žiūr. 20 *pieš.*). Indai  $G$   $K$  ir  $G'$   $K'$  užpildyti įvairių koncentracijų elektrolito tirpalu. Šitie indai išlenktais vamzdžiais  $K' C'$  ir  $C K$  sujungti su kitais dviem mažesniais indais — cilindriniais  $J' J$ , užpildytais tais pačiais tirpalais. Tai yra dviejų tos pačios sudėties amalgamų elektrodai  $\text{Me}(\text{Hg})_x$ . Pati amalgama randasi viršutiniame cilindriniam inde, nuo kurio apačios eina siauri stiklo vamzdžiai su kranais  $B$  ir  $B'$  į cilinderius  $J J'$  per kamščius. Apatiniai tų vamzdžių  $B$  ir  $B'$  galai užlenkti aukštyn. Atidarius kranus  $B$  ir  $B'$  amalgama teka žemyn ir nedideliais lašais išeina per apatinius vamzdžius  $B$  ir  $B'$  galus. Te lašai paskui krinta į rezervuarus  $D$  ir  $D'$ . Vadinasi mes čia turime tekančių amalgamų elektrodus. Dalykas tas, kad amalgama reaguoja su vandeniu.



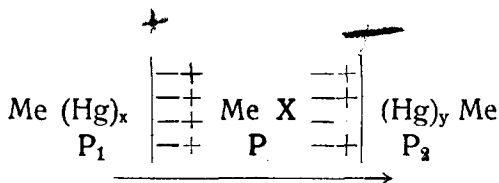
21 *pieš.*



Dėl tos priežasties, turint fiksuotą amalgamos elektrodą, sunku gauti pastovią elektrovaromąją jėgą; matuojant ta

jėga pamaži krinta. Taigi, kad gavus šiek tiek pastovią elektrovaramąją jėgą ir reikia pavartoti tekančius amalgamos elektrodus. Savaimi suprantama, kad ir elektrolitą induose J ir J' reikia atnaujinti, nes elektrolitas keičiasi reaguodamas su amalgamos lašais. Todėl ir elektrolitas turi būti tekantis. Jis ateina iš tam tikrų rezervuarų per vamzdžius G ir G' į cilindrus J ir J' ir nuteka į tuos pačius rezervuarus kaip ir amalgamos lašai.

Tenka dar paminėti trečiąją koncentracijos celių tipą, kada į tą patį elektrolitą įterptos dvi to paties metalo amalgamos, bet įvairios sudėties arba aplanai du to paties metalo įvairios sudėties lydiniai. Schema tokios amalgamos koncentracijos celės yra ši:



Me reiškia metalą, sakysime Zn, Hg — gyvsidabris, x ir y duoda gyvsidabrio kiekius gr. atomais, skaitant 1 gr. atomui metalo. Tegu  $x < y$ , vadinasi amalgama iš kairės pusės turi daugiau metalo kaip amalgama iš dešinės pusės. Neperstiprioms amalgamoms galima taikinti silpnų tirpalų dėsnius. Vadinasi, galima kalbėti apie osmotinį spaudimą metalo amalgamose. Pažymėsime tuos osmotinius spaudimus ženklais  $P_2$  ir  $P_1$ . Aišku, kad  $P_1 > P_2$ . Amalgamos yra kontakte su elektrolitu MeX. Tai yra amalgamos metalo kokia nors druska, ištirpinta vandeny arba kokiam nors kitam tirpale. Pažymėsime metalo ionų spaudimą tame elektrolite ženklu P. Nesunku suprasti, kad čia metalas iš amalgamos pereis į ionų būklę iš kairės pusės ir iš ionų būklės į amalgamą iš dešinės pusės, todėl, kad  $P_1 > P_2$ . Taigi metalo kiekis pirmoje amalgamoje mažes, o antroje dides ir tarp šitų amalgamos elektrodų mes turėsime potencialų skirtumą kol sudėtis abiejų amalgamų pasidarys ta pati. Aišku, kad mūsų schemoje teigiama srovė išoriai eis nuo silpnesnės amalgamos į stipresnę, o per celę priešingai, kaip rodo iešmutė. Elektrovaramoji jėga čia bus

lygi algebrinei dviejų potencialų iš kairės ir dešinės pusės sumai. Einant Nernst'u

$$E = \frac{RT}{vF} \ln \frac{P_1}{P} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{P_2}{P} = \frac{RT}{vF} \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{RT}{vF} \ln \frac{C_1}{C_2}. \quad (15),$$

pakeitus osmotinius spaudimus metalo koncentracijomis amalgamose.

Ši lentelė duoda cinko amalgamų elektrovaromąją jėgą, išmatuotą Meyer'io įvairios sudėties cinko amalgamoms  $ZnSO_4$  tirpaluose:

*Cinko amalgamų elektrovaromoji jėga.*

| Temperatūra<br>absolut. | $C_1$    | $C_2$      | E išma-<br>tuota | E ap-<br>skait. |
|-------------------------|----------|------------|------------------|-----------------|
| 284,6                   | 0,003366 | 0,00011305 | 0,0419           | 0,0416          |
| 291,0                   | 0,003366 | 0,00011305 | 0,0433           | 0,0425          |
| 285,4                   | 0,002280 | 0,0000608  | 0,0474           | 0,0475          |
| 333,0                   | 0,002280 | 0,0000608  | 0,0520           | 0,0519          |

Taigi išmatuoti ir apskaityti pagal Nernst'o formulę dydžiai gerai sudera.

Šitos amalgamų celės turi reikšmės nustatant gyvsidabrio ir kitų metalų chemišką aktingumą (žiūr. prof. V. Čepinskis. Cheminė pusiausvira, puslap. 283 — 288). Be to jos suteikia progos nustatyti, ar metalai amalgamose ir lydiniuose yra pavidale vienas atominių molekulių ar daugatominių molekulių. Pavyzdžiui, iš duotų čia matavimų matyti, kad Zn amalgame yra pavidale vienas atominių molekulių, nes jeigu jis būtų pavidale dviatominių molekulių, tai Nernst'o formulė elektro-

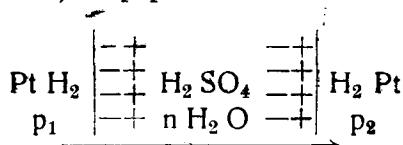
varomajai jėgai būtų ne  $\frac{RT}{2F} \ln \frac{C_1}{C_2}$ , o  $\frac{RT}{4F} \ln \frac{C_1}{C_2}$ .

vadinas, elektrovaromoji jėga būtų du syk mažesnė kaip surasta. Reikia pažymėti, kad prie didesnių Zn koncentracijų amalgamose, kaip parodyta lentelėje, pasirodo jau apsilenkimai su Nernst'o formule ir tie apsilenkimai didėja augant koncentracijoms. Žodžiu, peržengus tam tikrą koncentraciją, silpnų tirpalų dėsniai amalgamoms nebegalioja. Be to, šitomis celėmis įrodyta, kad gyvsidabris neturi jokios įtakos į elektrovaromąją jėgą visais tais atsitikimais, kada metalas yra la-



biau elektroneigiamas kaip gyvsidabris. Dažnai, ypač šarminių metalų amalgamos, pasiekus tam tikrą koncentraciją, reikia potencialą, kuris mažai tesiskiria nuo gryno metalo potencialo.

Visai panašios amalgamų koncentracijos celėms yra kai kurios dujiškos celės, kaip pav. šita celė:

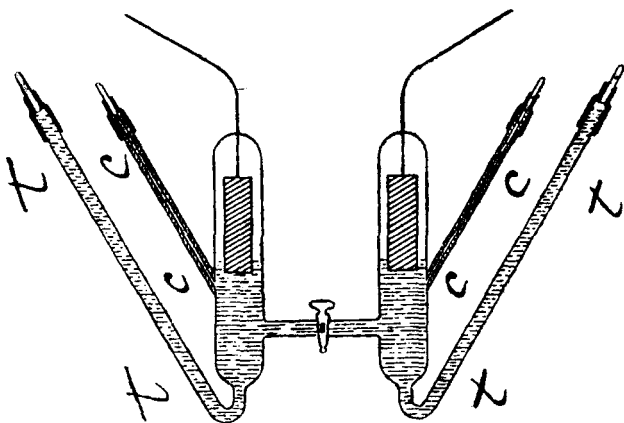


Cia mes turime du įvairaus spaudimo elektrodus. Jau mes anksčiau 1 § minėjome, kad prisotinus platiną vandeniliu, tokia platina elgiasi kaip vandenilio elektrodas. Dar geresnį vandenilio elektrodą gausime prisotinę platinuotą Pt vandeniliu. Paprastai tokie platinos elektrodai randasi stiklo vamzdyje, kuris įmerkiamas į elektrolitą tiek, kad, sakysime,  $\frac{1}{3}$  platinos plokštelės būtų elektrolite, o  $\frac{2}{3}$  būtų apsupti vandeniliu. Sumaišant vandenilį su elektriškai neaktingomis dujomis, kaip, sakysime, azotas arba metanas, galima turėti vandenilį įvairaus parcialinio spaudimo p. Dažniausiai elektrolitu imamas sieros rūkšties tirpalas žinomos sudėties, kuriame vandenilio jonų koncentracija žinoma. Taigi mūsų celės schema rodo, kad mes čia turime du įvairaus parcialinio spaudimo  $p_1$  ir  $p_2$  vandenilio elektrodus kontakte su sieros rūkšties tirpalu. Tegu osmotinis vandenilio jonų spaudimas tame tirpale bus P ir tegu  $p_1 > p_2$ . Tad aišku, kad iš kairės pusės vandenilis ionizuosis ir Pt čia bus užtaisyta neigiamai, o iš dešinės pusės vandenilis deionizuosis ir Pt čia bus užtaisyta teigiamai. Kadangi čia iš kairės pusės viena vandenilio molekulė, t. y. du atomai, pereina iš dujų būklės į ioninę būklę, o iš dešinės pusės du gr. ionai vandenilio pereina į dujų būklę, bet jau mažesnio spaudimo, tai einant Nernst'u šitos celės elektrovaromoji jėga bus:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{P} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P}{p_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Šitos rūšies dujų koncentracijos celės matavo prof. V. Cepinskis 1900 metais Züricho Politechnikos Elektrochemijos

laboratorijoje. 22 piešinys atvaizduoja jo pavartotą tokiems matavimams aparatą. Mes čia turime du nedidelius cilindrinės formos stiklo indus, į kuriuos iš viršaus įlydyti du gerai platinuoti ir gerai išvalyti Pt elektrodai. Abudu indai sujungti siauru stikliniu vamzdzium su kranu. Be to, nuo apatinių indų galų eina užlenkti aukštyn stiklo vamzdžiai tt. Galop virš abiejų indų sujungimo nuo jų eina aukštyn du kapiliariniai



22 pieš.

vamzdžiai cc. Iš pradžios abudu indai užpildomi gerai išvirintu chemiškai tyros sieros rūkšties tirpalu. Išvirinti reikia, kad pašalinti ištirpusias rūkštyje ir vandeny oro dujas, o ypač deguonį, kuris ant platinos paviršiaus lengvai jungiasi su vandeniliu ir tuom smarkiai depoliarizuoja vandenilio elektrodą (kitais sakant, smarkiai numuša jo potencialą). Vamzdžių tt ir kapiliarų cc galai užkišti kaučuko - stiklo kamščiais. Iš pradžios abudu indai ir vamzdžiai užpildomi dar karštu sieros rūkšties tirpalu. Tam tikslui aparatas apverčiamas žemyn ir išimami kamščiai iš abiejų kapiliarų. Vieno kapiliaro galas įkišamas į sieros rūkšties tirpalą. Ant kito kapiliaro galo užmautas kaučuko vamzdis, per kurį pamažu čiulpiama, atidarius jungiančio abudu indus vamzdžio kraną. Čiulpiama tol, pakol abu kapiliarai ir dalis indų prisipildo  $H_2SO_4$  tirpalu. Tada šitas kaučuko vamzdis, užmautas ant antro ka-

piliaro, uždaromas spaustuvais, ir čiulpiama dabar išėmus kamštį iš užlenkto vamzdžio t, užmovus ant to vamzdžio galo kaučuko vamzdį. Čiulpiama tol, pakol užsipildo  $H_2SO_4$  tirpalu jungiantis abudu indus vamzdys. To jungiančio vamzdžio kranas dabar uždaromas ir čiulpiama toliau per kaučuko vamzdį, užmautą ant antrojo t vamzdžio galo, pakol tas vamzdys užsipildo skysčiu. Dabar galai vamzdžių t ir c iš šitos pusės uždaromi, o iš kitos pusės kapiliaras c įleidžiamas į skystį ir čiulpiama per t. Kada skystis užpildo vamzdį t, ir iš šitos pusės abiejų vamzdžių galai uždaromi. Mes dabar turime aparatą, užpildytą visose jo dalyse sieros rūkšties tirpalu. Aparatas statomas į normalinę padėtį. Iš vienos pusės vamzdys t sujungiamas su vandenilio ir metano tam tikros sudėties mišinio rezervuaru, vamzdys c atidaromas, o kranas, jungiantis abudu indu uždaromas. Dujų mišinys iš rezervuaro leidžiamas tol, kol tik maža dalis, sakysime  $1/10$  dalis Pt elektrodo pasiliks įmerkta į elektrolitą. Užkišus iš šitos pusės vamzdžius t ir c, antroji aparato dalis taip pat užpildoma tyru vandeniliu. Visas aparatas įdedamas į termostatą, kuriame jis paliekamas stovėti bent dieną prieš pradedant elektrovaromosios jėgos matavimus, kurie atliekami potenciometru. Savaimi suprantama, kad vandenilis ir metanas, vartojami mišinių sudarymui, turi būti rūpestingai išvalyti. Taigi čia vandenilio spaudimas iš vienos pusės yra lygus atmosferos spaudimui, o iš antros pusės jis buvo keičiamas nuo  $p = 0,004$  atmosferų iki  $p = 0,11$  atmosferų. Duodame iš prof. Čepinskio darbo ištrauką (žiūr. Einige Messungen an Gasketten, Zeitschrift für Anorganische Chemie, Band XXX, puslap. 1 — 4 ir 13 — 14).

| Vandenilio turinys %%   | E išmatuotas | E apskaitytas |
|-------------------------|--------------|---------------|
| 0,4 ( $p = 0,004$ atm.) | 0,0858 voltų | 0,0706 voltų  |
| 1,0 ( $p = 0,01$ „ )    | 0,0634 „     | 0,0589 „      |
| 2,0 ( $p = 0,02$ „ )    | 0,0513 „     | 0,0500 „      |
| 4,0 ( $p = 0,04$ „ )    | 0,0411 „     | 0,0411 „      |
| 11 ( $p = 0,11$ „ )     | 0,0286 „     | 0,0283 „      |

Vidutinė šitų matavimų temperatūra  $24,5^{\circ}C$ .

Matavimo rezultatai sudera su apskaitymais geriau didesniems vandenilio parcialiniams spaudimams ir blogiau mažes-

niems turi būti todėl, kad priemaišų, ypač  $O_2$  pėdsakai smarkiau atsiliepia į matavimus, smarkiau depoliarizuodami vandenilio elektrodą, kada vandenilio parcialinis spaudimas darosi mažas. Bet šiap jau Nernst'o formulę reikia laikyti patvirtinta ir dujiškiems elektrodams. Savaimi suprantama, kad prisotinę platinuotą platiną kitomis elektriškai aktingomis dujomis, sakysime deguoniu arba chloru, mes turėsime deguonio arba chloro elektrodus ir galėsime sudaryti dujiškas koncentracijos celes, panašias ką tik aprašytai vandenilio koncentracijos celei.

Mes jau matėme, kad sudarydami koncentracijos celes su transportu, mes turime tris kontakto potencialus: 2 kontakto vietoje to paties metalo su to paties elektrolito įvairiomis koncentracijomis ir abiejų tirpalų kontakto vietoje. Šitas potencialas vadinasi skysčio kontakto potencialas ir nors jis aplamai nedidelis, bet atliekant tikslius matavimus ignoruoti jo negalima. Pavyzdžiui, mums reikia apskaityti elektrovaromąją jėgą galvaninės celės pagal Nernst'o formulę. Mes apskaitome abiejų metalų potencialus. Bet elektrovaromoji celės jėga yra agebrinė suma visų kontakto potencialų. Taigi reikia dar mokėti apskaityti dviejų celės elektrolitų kontakto potencialą. Arba reikia išmatuoti potencialą kokio nors metalo jo druskos tirpale. Įkišus šitą metalą į jo druskos tirpalą, mes šitą tirpalą sifonu sujungiame su kito metalo druskos tirpalu, į kurį įkištas kitas metalas. Turime galvaninę celę; matuojame jos elektrovaromąją jėgą. Kad iš tos elektrovaromosios jėgos surasti pirmojo metalo potencialą, mums reikia žinoti ne tik antrojo metalo potencialą, bet dar kontakto potencialą tarp dviejų elektrolitų. Galop chemiškojo aktingumo problemoje, nustatant aktingumo koeficientus elektrovaromosios jėgos matavimais, absoliutinė vertė tų aktingumo koeficientų gali būti surasta tiktai žinant skysčių kontaktų potencialus (žiūr. prof. V. Čepinskis, *Cheminė pusiausvira*, puslap. 324 — 326). Taigi nors čia mes turime reikalo ir su nedideliais dydžiais, bet tų dydžių nustatymas yra itin svarbus ir todėl mes čia šituo klausimu ir užsiimsime.

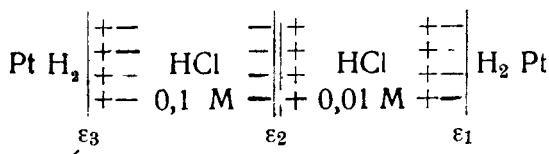
Nagrinėjant koncentracijos celės su transportu problemą, jau parodyta, kaip susidaro potencialų skirtumas tarp dviejų

tirpalų. Abudu ionai difunduoja iš stipresnio į silpnesnį tirpalą, bet nevienodu greitumu. Todel iš silpnesnio tirpalo pusės susidaro perteklius greitesnių ionų ir todel kontakto sluoksnis iš silpnesnio tirpalo pusės užsitaiso to greitesnio iono ženklu, o iš stipresnio pusės — priešingu ženklu. Pavyzdžiui, jeigu mes turime kontakte įvairių koncentracijų HCl tirpalą, tai silpnesnis tirpalas užsitaiso teigiamai dėl didesnio greitumo vandenilio ionų, o stipresnis tirpalas užsitaiso neigiamai, nes ten susidaro Cl ionų perteklius. Tokiu būdu akimirka susidaro potencialų skirtumas, kuris mažina greitesnių ionų greitumą ir didina lėtesnių ionų greitumą, taip kad galop abudu ionai difunduoja vienodu greitumu, bet susidaręs iš syk potencialų skirtumas pasilieka.

Anksčiau jau parodyta, kaip, pasirinkus Nernsto teoriją, surasta kontakto potencialui tarp dviejų to paties binarinio elektrolito tirpalų formulė, būtent

$$E_{sk} = \frac{u - v}{u + v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{[C_1]}{[C_2]} \quad . . . . . (8)$$

(čia skliaustais pažymėtos ioninės koncentracijos, o  $u$  ir  $v$  reiškia kationų ir anionų greitumus). Tiesioginiai išmatuoti dviejų tirpalų kontakto potencialą labai sunku; dažniausiai kontakto potencialas gaunamas netiesioginiu būdu, sudarant atitinkamą celę, pavyzdžiui:



Tai yra koncentracijos celė su vandenilio elektrodais. Tos celės elektrovaromoji jėga  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_3 - \varepsilon_2$ . Čia  $\varepsilon_2$  reiškia kontakto potencialą tarp dviejų HCl tirpalų, ir kadangi tas potencialų skirtumas veikia priešingai vandenilio potencialams, tai jam ir suteikiamas čia priešingas ženklas. Šitos celės elektrovaromoji jėga išmatuota temperatūra 18° Nernst'o. Rasta 0,0567 voltų. Iš lygties seka:  $\varepsilon_2 = (\varepsilon_1 + \varepsilon_3) - E$ .  $\varepsilon_1$  ir  $\varepsilon_3$  yra vandenilio potencialai ir jų suma einant Nernst'u bus:

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{[C_1]}{[C_2]} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_1 \cdot C_1}{\lambda_2 \cdot C_2} \quad . . . . . (17)$$

Dalykas yra tas, kad ionų koncentracija yra lygi elektrolito koncentracijai, padauginčiai iš  $\alpha$  ( $\alpha$  yra disociacijos laipsnis lygus  $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ ). Todėl ioninių koncentracijų santykį galima pakeisti ekvivalentingu laidumų santykiu, padauginčiu į elektrolito koncentracijų santykį.

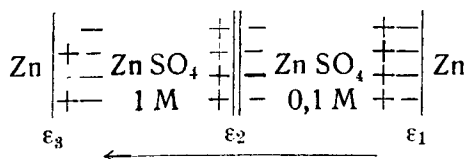
$$\text{Tokiu būdu: } \varepsilon_1 + \varepsilon_3 = 0,058 \lg \frac{325,5 \cdot 0,1}{372 \cdot 0,01} = 0,0192$$

Todėl kontakto potencialas čionai bus lygus  $0,0567 - 0,0192 = 0,0375$  voltų. Apskaitome šitą potencialą pagal viršum duotą Nernst'o formulę. Turime:

$$\varepsilon_2 = \frac{318 - 65,9}{318 + 65,9} \cdot 0,058 \lg \frac{352,5 \cdot 0,1}{372 \cdot 0,01} = 0,0374.$$

(čionai  $318 = U$  ir  $65,0 = V$ , vandenilio ir chloro ionų judrumai arba laidumai). Taigi matavimo ir apskaitymo vaisiai gerai sudera. Pabrėšime tik, kad dėl difuzijos labai sunku gauti pastovų dydį šitam kontakto potencialui. Didesnis šito dydžio pastovumas pasiekama, jeigu tarp abiejų tirpalų įterpiama mažutis indas su tų abiejų tirpalų mišiniu, sudarytų lygiomis dalimis. Šitas mišinys sujungiamas su abiem tirpalais sifonais. Tai yra Hendersono metodas. Toki pat formulė galioja ir binariniams divalentiniams elektrolitams, kaip sakysime  $\text{ZnSO}_4$ .

Norėdami išmatuoti kontakto potencialą tarp dviejų  $\text{ZnSO}_4$  tirpalų, mes sudarome tokią koncentracijos celę:



Cia  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_3 + \varepsilon_2$ , nes visi potencialų skirtumai veikia ta pačia kryptimi ir todėl kontakto potencialas tarp molinio ir decimolinio  $\text{ZnSO}_4$  tirpalo  $\varepsilon_2 = E - (\varepsilon_1 + \varepsilon_3)$ . Vėl  $\varepsilon_1 + \varepsilon_3$  yra suma cinko potencialų, kurie apskaitomi pagal Nernstą. Atėmus šitą sumą nuo išmatuotos elektromotinės jėgos gauname kontakto potencialą. Tokiu būdu

Daugaravičiutės mano laboratorijoje surasta 0,0036 voltų. Apskaitome pagal formulę 
$$\frac{u - v}{u + v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{C_1}{C_2}$$
 ir gauname 0,0039 voltų. Taigi čia teorija ir praktika sutinka. Kaip rodo šitas skaičius kontakto potencialas tarp  $\text{ZnSO}_4$  tirpalų yra mažas ir dar mažesnis tarp  $\text{ZnSO}_4$  ir  $\text{CuSO}_4$  tirpalų. Tai pateisina šito kontakto potencialo ignoravimą, apskaitant Danielio celės elektrovaromąją jėgą.

Bet kada mes turime kontakte tirpalus dviejų skirtingų elektrolitų su skirtingais kationais ir anionais ir su skirtingu tų kationų ir anionų valentingumu, tai beveik nėra tokios formulės, kuri galiotų šiek tiek žymesnėms koncentracijoms. Hendersonas pamėgino termodinaminiai išvesti bet kurių dviejų elektrolitų kontakto potencialo formulę, bet su sąlyga, kad tų elektrolitų tirpalai tiek silpni, kad galima priimti jų visišką disociaciją. Be to, dėl matematinės analizės supaprastinimo Hendersonas vartoja tarp dviejų elektrolitų nuolatinės koncentracijos sluoksnį, sudarytą sumaišius abudu elektrolitus lygiomis dalimis. Hendersonas gauna tokią dviejų skysčių kontakto potencialui formulę:

$$E_{sk} = \frac{RT}{F} \frac{(u - v) [C_1] - (u' - v') [C_2]}{(u_{v_1} + v_{v_2}) [C_1] - (u'_{v'_1} + v'_{v'_2}) [C_2]} \cdot \ln \frac{(u_{v_1} + v_{v_2}) [C_1]}{(u'_{v'_1} + v'_{v'_2}) [C_2]} \quad (18)$$

Čia  $C_1$  ir  $C_2$  skliaustuose reiškia vieno ir antro tirpalų ionines koncentracijas,  $u$  ir  $v$  reiškia vieno elektrolito ir  $u'$  ir  $v'$  antrojo elektrolito kationų ir anionų greitumus;  $v_1$  ir  $v_2$  kationo ir aniono valentingumas vieno elektrolito,  $v'_1$  ir  $v'_2$  antrojo elektrolito (žiūr. Zeits. phys. Chem., 59, 118 (1907); 63, 325 (1908)). Tai yra bendra bet kurių dviejų elektrolitų ir bet kurių koncentracijų kontakto potencialui formulė. Ta formulė pasirodė tinkama silpniems iki decimolinio tirpalams. Reikia vienok pasakyti, kad ji mažai patikrinta, nes apamai skysčių kontakto potencialų matavimų atlikta nedaug. Pritaikinsime Hendersono formulę vien dvivalenčiam elektrolitui, kaip pav.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ir apskaitysime kontakto potencialą tarp  $\text{H}_2\text{SO}_4 \parallel \text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M || 0,01 M. Kadangi mes čia

turime tą patį elektrolitą tik įvairių koncentracijų, tai  $u = u'$  ir  $v = v'$ ;  $v_1 = 1$ ,  $v_2 = 2$ . Tokiomis sąlygomis Hendersono formulė atrodoys taip:

$$E_{sk} = \frac{RT(u-v)}{F(u+2v)} \frac{\{[C_1] - [C_2]\}}{\{[C_1] - [C_2]\}} \cdot \ln \frac{(u+2v)[C_1]}{(u+2v)[C_2]} = \\ = \frac{RT(u-v)}{F(u+2v)} \ln \frac{[C_1]}{[C_2]}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Pagal šią formulę apskaitoma kontakto potencialas 0,0358 voltų. Daugaravičiūtė mano laboratorijoje išmatavo 0,0393 voltų.

Beveik tas pats gaunama, jeigu matuoti kontakto potencialą  $H_2SO_4 \parallel H_2SO_4$  (kaip jau anksčiau parodyta mes įkišame ir į vieną ir į antrą tirpalus vandenilio elektrodus, matuojame koncentracijos celės elektrovaromąją jėgą ir nuo apskaitytų pagal Nernstą vandenilio potencialų sumos atimame išmatuotą elektrovaromąją jėgą). Tokiu būdu Daugaravičiūtė surado šitam kontakto potencialui 0,0371 voltų, o pagal viršum duotą formulę apskaitoma 0,0366 voltų. Taigi ir čia teorija ir praktika gan gerai sutinka.

Paimsime dabar du skirtingus binarinius elektrolitus, bet tos pačios koncentracijos ir pritaikinsime Hendersono formulę kontakto potencialui tarp tų dviejų elektrolitų apskaityti. Paimsime, pavyzdžiui, kontaktą  $KCl \parallel HNO_3$ . Čionai mes turime  $[C_1] = [C_2]$  ir  $v_1 = v_2 = 1$ . Tokiomis sąlygomis Hendersono formulė atrodo taip:

$$E = \frac{RT(u-u') - (v-v')}{F(u-u') + (v-v')} \ln \frac{u+v}{u'+v'}. \quad . \quad . \quad (20)$$

Dydžiai  $u$  ir  $v$  čia galima pakeisti dydžiais  $U$  ir  $V$ .

Tad  $U+V=\lambda_1$ , (molekulinis laidumas  $KCl$ ) ir  $U'+V'=\lambda_2$  (mol. laidumas  $HNO_3$ ). Apskaitytas pagal šią formulę kontakto potencialas yra 0,0259 voltų, o Nernstas išmatavo 0,027. Taigi ir čia Hendersono formulė tinka.

Galop paimsime kontaktą tarp dviejų skirtingų elektrolitų tos pačios koncentracijos, bet su bendru kationu arba anionu.



Pavyzdžiui  $\begin{array}{c} \text{H Cl} \\ 0,1 \text{ M} \end{array} \parallel \begin{array}{c} \text{K Cl} \\ 0,1 \text{ M} \end{array}$ . Čia  $v = v'$ ,  $[C_1] = [C_2]$  ir  $v_1 = v_2 = 1$ .

Tokiomis sąlygomis Hendersono formulė atrodo taip:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(u+v)}{(u'+v)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

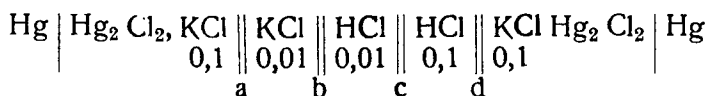
nes  $\lambda_1 = F(u+v)$ , o  $\lambda_2 = F(u'+v)$ . Kitaip sakant, čia mes galime paimti molinių laidumų santykį. Ši paskutinė formulė išvesta Plancko žymiai anksčiau už Hendersono formulę. Ją vedamas Planckas vaizdavosi tolydinių koncentracijų eilę, nuolaidžiai kintančią nuo vieno tirpalo koncentracijos iki kito. Molinis HCl laidumas  $\lambda_1 = 296 + 56,5$ , o molinis KCl laidumas

$$\lambda_2 = 55,8 + 56,5. \quad \text{Taigi } E_{sk} = 0,058 \lg \frac{352,5}{112,3} = 0,0288 \quad \text{voltų.}$$

Nernsto matavimais gauta šitam kontakto potencialui 0,0268. Kad šią kontakto potencialą išmatuoti, galima sudaryti tokią celę:



Šitos celės elektrovaromoji jėga yra vandenilio, kalomelio ir kontakto potencialų suma. Vandenilio ir kalomelio potencialai žinomi, Taigi kontakto potencialas nesunku bus surasti išmatavus elektrovaromąją jėgą. Dažnai atliekant tokius matavimus sudaroma grandinė iš visos eilės kontakto potencialų, bet taip, kad kai kurie iš jų būtų simetriškai orientuoti; tada jie eliminuojasi ir mes tiesioginiai gauname bent skirtumą dviejų kontakto potencialų. Jeigu vienas iš jų žinomas, tai ir antras surandamas. Tai yra irgi Nernsto metodas. Pavyzdžiui:



Cia abudu elektrodai yra tie patys ir kontakte su tuo pačiu elektrolitu KCl 0,1, todėl jie eliminuojasi. Iš keturių kontakto potencialų b ir d. yra lygūs, jeigu priimti tą patį disociacijos laipsnį centimoliniam KCl ir HCl ir decimoliniam KCl ir HCl. Bet tie du kontakto potencialai vienas prieš kitą atkreipti ir todėl jie eliminuojasi. Taigi, išmatavę šitos grandinės elektrovaromąją jėgą mes gausime kontakto potencialų a ir c algebr-

nę sumą. Kadangi pasirėmę viršum duotomis formulėmis mes galime ir vieną ir antrą iš tų kontakto potencialų apskaityti, tai tuo būdu galime patikrinti ir teoriją.

Iš to kas čia pasakyta apie skysčių kontakto potencialą, aišku, kad ir matavimas ir apskaitymas šito dydžio yra itin keblus dalykas. Taigi suprantama, kad buvo ieškota priemonių šitam kontakto potencialui aplamai prašalinti. Viena iš tokių plačiai vartojamų priemonių yra pridėjimas prie vieno ir kito skysčio stipraus neutralaus elektrolito. Kadangi šituo atveju visą laidumo funkciją priima ant savęs pridėtas neutralus elektrolitas ir kadangi to pridėto elektrolito koncentracija ir iš vienos ir iš kitos pusės yra ta pati, tai ir nėra pagrindo susidaryti kontakto vietoje potencialų skirtumui. Už vis dažniau pridedamas stiprus KCl tirpalas, ypač kad K ir Cl ionų greitumai beveik vienodi. Galima pavartoti KCl tirpalą kaipo tarpinį tirpalą, sujungus jį sifonais su matuojamais tirpalais. Vartojamos ir kitos druskos. Reikia vienok pasakyti, kad ir su KCl nėra visiškos kontakto potencialo eliminavimo garantijos, o jau apie kitas druskas nėra ko ir kalbėti. Taigi problema surasti tinkamą formulę kontakto potencialui, ypač stipresniems elektrolitų tirpalams, nenustoja ir šiandien savo reikšmės.

Anksčiau duotos Nernst'o formulės elektriškam potencialui ir elektrovaromajai jėgai tiksliai galioja tik labai praskiestiems tirpalams, t. y. visai disociuotiems elektrolitams. Bet jos taikomos ir stipresniems tirpalams net 1 M ir 2 M stiprumo. Stipriems tirpalams ionų koncentracija apskaitoma, įvedant disociacijos laipsnį, kuris nustatomas laidumo matavimais. Tokiais atsitikimais skirtumai tarp išmatuotų ir apskaitytų dydžių darosi itin žymūs. Šią skirtumą galima ignoruoti sprendžiant techniškos elektrolizės problemas. Žodžiu, Nernst'o formulė duoda apytikrius ir pakankamai tinkamus rezultatus, kur nustoja reikšmės didelis tikslumas. Kur tasai tikslumas privalomas, tenka pakeisti elektrolito arba ionų koncentraciją chemiškais aktingumais, nes tiktai labai silpniems tirpalams aktingumas ir koncentracija sutampa (žiūr. apie chemišką aktingumą prof. V. Čepinskio pusiausvirą, 9 §, puslap. 263 — 326). Pavyzdžiui, koncentracijos celės be transporto su KCl įvairių koncentracijų tirpalais (žiūr. anksčiau puslap.) duoda elektrovaromąją jėgą mažesnę kaip apskaityta pagal

Nernst'o formulę net ir tada, kada vartojamos koncentracijos 0,01 M ir 0,001 M. Pavyzdžiui koncentracijoms 0,1 M ir 0,01 M išmatuota elektrovaromoji jėga yra 0,109 voltai, o apskaičiuota pagal Nernst'ą — 0,111 voltų. Bet, jeigu mes apskaičiuodami pavartosime Nernst'o formulę  $\frac{2}{F} RT \ln \frac{[C_1]}{[C_2]}$ , pakeitę toje formulėje koncentracijas aktingumais, vadinasi, pavartosime formulę  $\frac{2}{F} RT \ln \frac{a_1}{a_2}$ , tai šitai koncentracijos celei be transporto gausime:

$$E = 2 \cdot 0,058 \lg \frac{0,0715}{0,0091} = 0,1086 = 0,109.$$

Taigi išmatuotas ir apskaičiuotas dydžiai sutampa labai gerai (čia  $0,0715 = a_1$ ;  $0,0091 = a_2$ ; žiūr. Cheminė pusiausvira puslap. 321). Žodžiu, norint gauti geresnį sutapimą tarp teorijos ir praktikos net ir tokiems silpniems tirpalams kaip 0,01 M arba 0,1 M tenka koncentracijas Nernst'o formulėje keisti aktingumais. Savaimi suprantama, kad tas turi dar didesnės reikšmės stipresniems tirpalams.

Išvesdami Nernst'o formulę mes jau pabrėžėme, kad iš esmės Nernst'o tirpingumo spaudimas yra ne kas kita kaip integravimo konstanta. Todėl suteikiant šitam dydžiui tą ar kitą fizinę reikšmę, reikia elgtis labai atsargiai. Grįždami prie potencialo lygties (3).

$$E = \frac{RT}{vF} \ln \frac{RT}{\pi} + \frac{RT}{vF} \ln C_i$$

mes turime  $\frac{RT}{vF} \ln \frac{RT}{\pi} = E_0$ . Tai yra normalinis potencialas.

Zn normalinis potencialas, t. y. potencialų skirtumas, kuris susidaro tarp Zn ir jo druskos tirpalo, kada tame druskos tirpale Zn ionų koncentracija  $C = 1$ , mums žinomas, būtent — 0,476 voltų. Taigi

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{RT}{\pi} = 0,029 \lg \frac{RT}{\pi} = -0,476.$$

Kadangi Zn spaudimo tirpimas anot Nernst'o seka dujų dėsnius, tai  $\pi = C_e RT$  ir  $0,029 \lg \frac{1}{C_e} = -0,476$ . Čia  $C_e$  reiškia Zn ionų pusiausviros koncentraciją. Tai yra tokia Zn ionų

koncentracija, kuria tų ionų osmotinis spaudimas pasidaro lygus Zn tirpingumo spaudimui  $\pi$ , taip kad mes turime dvigubą elektros sluoksnį pusiausviroje. Iš viršum duotos lygties mes šitą pusiausviros koncentraciją galime apskaityti, būtent:

$$\lg \frac{1}{C_e} = - \frac{0,476}{0,029} = - 18.$$

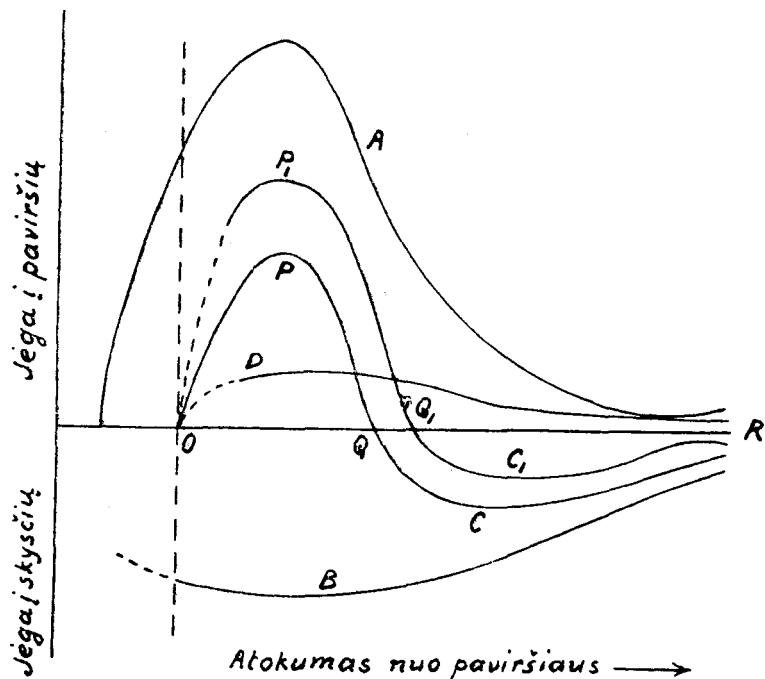
Tai reiškia, kad  $C_e = 10^{18}$ . Dvigubas elektros sluoksnis, einant Nernst'u, susidaro akimirka ir šitam sluoksny, kuris yra molekulinų dimensijų, privalo tada būti toki Zn ionų koncentracija, kuri atitinka  $10^{18}$  gr. ionų Zn arba  $6 \cdot 10^{23} \cdot 10^{18} = 6 \cdot 10^{41}$  ionų Zn skaitant 1 litrui. Taigi koncentracija fantastiška. Šitai ionų koncentracijai atitinka ir fantastiškas osmotinis spaudimas: 1 gr. ionas Zn 1 litre temperatūra  $0^\circ$  reiškia osmotinį spaudimą 22,4 atmosferų, o  $10^{18}$  gr. ionų reiškia spaudimą  $22,4 \cdot 10^{18} = 2,24 \cdot 10^{19}$  atmosferų. Tai vadinasi toksai yra Zn tirpingumo spaudimas. Paimsime dabar vieną iš tauriųjų metalų, sakysime paladij, ir pasirėmę jo normaliniu potencialu apskaitysime  $\pi$  tam metalui. Gausime  $1,5 \cdot 10^{-30}$  atmosferų, t. y. gausime begalo mažą spaudimą, kuris atitinka begalo mažai paladio ionų koncentracijai, būtent: 2 paladio ionai tokiame tūriui kaip žemės tūris. Taigi pastanga konkretizuoti Nernst'o tirpingumo spaudimo koncepciją veda prie tokių pat fantastiškų rezultatų kaip ir pastanga konkretizuoti Einšteino - Minkovskio laiko - erdvės koncepciją. Tame yra itin silpna Nernst'o teorijos pusė. Bet yra dar ir kitų Nernst'o pagrindinės sąvokos trūkumų. Visų pirma neįrodyta, kad Nernst'o tirpingumo spaudimas seka dujų dėsnius. Antra vertus, nesuprantama, kodėl nesusidaro dvigubo elektros sluoksnio ore esant tokiam baisiam tirpimo spaudimui. Galop nesuprantama, kad nepaisant tokių didelių spaudimų potencialas pareina netik nuo metalo, bet ir mediumo. Kitaip sakant, turint du skirtingus mediumus, bet su ta pačia metalo ionų koncentracija, mes gauname du griežtai skirtingus to paties metalo potencialus. Nurodyti čia Nernst'o koncepcijos trūkumai vertė fizikus ir chemikus ieškoti tinkamesnės koncepcijos, turinčios daugiau fizinės prasmės, ir todėl pastaraisiais laikais atsirado keletas naujų elektriško potencialo teorijų. Mes čia jų visų

neliesime, bet pabrėšime, kad norima grįžti prie pirminės Volta kontakto potencialo koncepcijos, pasirėmus termioninės ir fotoelektrinės emisijos daviniais. Termioninio plautelio (vožtuvėlio), kurio dėka radio šiandien pasidarė prieinamas beveik masėms, pagrindinė dalis yra Volframo viela. Kaitinant šitą vielą ji leidžia elektronus. Aplamai grynai metališki paviršiai kaitinant juos, leidžia elektronus. Taip pat nušvietus grynus metališkus paviršius ultravioletiniais arba Rentgeno spinduliais, jie leidžia elektronus. Tai yra fotoelektrinė emisija. Taigi termioniniais ir fotoelektriniais matavimais galima nustatyti voltažą, kuris reikalingas elektronui nuo metalo atskirti, kitaip sakant, galima išmatuoti giminingumą tarp metalo ir elektronų. Įsivaizdinkime dabar sau dviejų metalų A ir B grynas plokšteles vakuume. Pažymėkime vieno metalo giminingumą elektronams ženklu  $\varphi_A$ , o antrojo ženklu  $\varphi_B$  ir tų metalų elektriškus potencialus atitinkamai  $\pi_A$  ir  $\pi_B$ . Jeigu  $\varphi_A > \varphi_B$  tai metalas A atima elektronus nuo metalo B ir todėl metalas A užsitaiso elektriškai neigiamai, o metalas B elektriškai teigiamai, ir aišku, kad tarp tų dviejų metalų potencialų skirtumas  $\pi - \pi_B = \varphi_A - \varphi_B$ . Faktas yra, kad eilė metalų, surašytų pagal  $\varphi$  visai atitinka elektrochemiškai metalų eilei, surašytai pagal Nernst'o potencialą  $\varepsilon$ , bet skaičiai tiems potencialams išreikšti išeina skirtingi. Suprantama, nes metalo potencialas pareina ne tik nuo jo giminingumo elektronui, bet ir nuo jonų koncentracijos. Žodžiu, vien tik su pagalba  $\varphi$  interpretuoti potencialų negalima. Su  $\varphi$  pagalba galima interpretuoti tik Volta efektą.

Kleemanas ir Butleris yra tos nuomonės, kad artimiausis metalo elektrodai elektrolito sluoksnis skiriasi savo koncentracija nuo kitų sluoksnių ir todėl tarp šito artimiausio sluoksnio ir kito elektrolito sluoksnio vyksta difuzija. Kadangi ionai difunduoja nevienodu greitumu, tai susidaro nesimetriškas jonų pasidalinimas šitame sluoksnyje ir tam tikras elektriškas laukas kaip tokiu nesimetriško jonų pasidalinimo išdava. Taisi elektriškas laukas užtaiso metalą neigiamai, o elektrolitą teigiamai arba atbulai. Taigi susidaro kaip ir antras elektriškas laukas. Šių dviejų laukų veikimu ir nusistato pusiausvira tarp jonų metale ir jonų elektrolite. Šitai pusiausvira apskai-

tyti Butleris vartoja statistinės mechanikos metodus, kuriuos čia trumpai paaiškinsime.

Prileisime, kad pačiam metale jo ionai yra fiksuoti tam tikrose pozicijose. Jeigu taip, tai traukos jėga yra smarkiai lokalizuota. Tai reiškia, kad ta traukos jėga smarkiai krinta



### 23 pieš.

didėjant atokumui, kaip rodo 23 piešinio kreivė A. Antra vertus, metalo ionai yra traukiami ir skysto sluoksnio. Aišku, kad ir ta traukos jėga yra už vis didesnė ant paviršiaus ir krinta einant nuo šito paviršiaus į skystį, kaip rodo 23 piešinio kreivė B. Atstojamoji šitų dviejų priešingai atkreiptų traukos jėgų išreikšta čia kreivė OPQC su pusiausviros tašku Q.

Pažiūrėsime dabar, kaip šitą traukos jėgų padalinimą modifikuoja susidaręs ant metalo paviršiaus potencialų skirtumas. Nėra jokio pagrindo manyti, kad perėję į elektrolitą

teigiami metalo ionai ir pasilikę ant metalo elektronai sudaro kietą elektrišką dvigubą sluoksnį. Be abejo, teigiami ionai tirpale stengsis susitvarkyti taip, kad patekti kiek galima arčiau prie neigiamai užtaisyto paviršiaus. Todel elektriška trauka, kuri veiks teigiamą ioną, bus už vis didesnė ant paviršiaus ir nuosaikiai mažės gilinantis į teigiamų ionų pertekliaus zoną tirpale. Šią trauką atvaizduoja kreivė D (23 pieš.) ir šitos kreivės geometriškas sudėjimas su kreive OPQC duoda kreivę  $OP_1Q_1C_1$  su lygsvaros tašku  $Q_1$ .

Pažymėsime visą potencialų skirtumą tarp metalo paviršiaus ir elektrolito vidaus ženklu  $\epsilon$ . Tad elektriškas darbas, atliktas teigiamo gr. iono pereinant nuo metalo paviršiaus į skystį yra  $\nu F\epsilon$ . Šitas darbas yra lygus plotui, kurį apima kreivė D ir abidvi ašis (23 pieš.). Kad metalo gr. ionas nuo metalo paviršiaus galėtų pasiekti lygsvaros tašką  $Q_1$ , jis turi atlikti darbą, kuris yra lygus plotui  $P_1OQ_1$ . Šitas darbas susideda iš dviejų dalių, būtent, iš  $W_1$ , kuris yra lygus darbui prieš metalo paviršiaus ir skysčio traukos jėgas ir iš  $-\nu\epsilon_1F$ , kuris yra darbas, atliktas prieš elektrišką lauką. Čia  $\epsilon_1$  reiškia potencialų skirtumą tarp metalo paviršiaus ir lygsvaros taško  $Q_1$ . Taigi visas darbas, atliktas pereinant metalo gr. ionui nuo paviršiaus į lygsvaros tašką, yra  $W_1 - \nu\epsilon_1F$ . Butleris statistiniu būdu apskaito, koksai ionų skaičius per laiko vienetą turi pasiekti šią lygsvaros tašką, kad būtų atliktas pažymėtas čia darbas. Butleris randa, kad tasai ionų skaičius

$$N_1 = N_0 A_0 \sqrt{T} e^{-\frac{W_1 - \nu\epsilon_1 F}{RT}} \dots \dots \dots (22)$$

Šitoje formulėje  $N_0$  reiškia metalo ionų skaičių  $1 \text{ cm}^2$  metalo paviršiaus ir  $A_0$  reiškia tam tikrą konstantą.

Antra vertus, pasiekiant lygsvaros tašką  $Q_1$ , iš elektrolito vidaus metalo gr. ionas atlieka darbą, kuris išreiškiamas plotu  $Q_1C_1R = QCR - Q_1C_1RCQ$ , kaip rodo 23 piešinys. Šitas darbas irgi susideda iš dviejų dalių: iš  $W_2$  (t. y. darbas, atliktas prieš traukos jėgas metalo paviršiaus ir skysčio, slenkant gr. ionui prie lygsvaros taško  $Q_1$  iš vidaus elektrolito) ir iš  $\nu\epsilon_2F$  (t. y. darbas prieš elektrišką lauką), jeigu mes ženklu  $\epsilon_2$  pažymėsime potencialų skirtumą tarp lygsvaros taško

$Q_1$  ir elektrolito vidaus. Statistiniais metodais Butleris apskaito ir čia tų ionų skaičių, kuris per laiko vienetą pasiekia iš tirpalo lygsvaros tašką ir kuris atitinka nurodytam čia darbui. Tasai ionų skaičius:

$$N_2 = N_s A \sqrt{T} e^{-\frac{W_2 - v\varepsilon_2 F}{RT}} \quad . . . . (23)$$

Cia  $A$  reiškia irgi tam tikrą konstantą, o  $N_s$  yra ionų skaičius 1 cm.<sup>3</sup> tirpalo. Bet skaičius metalo ionų, pasiekiančių lygsvaros tašką  $Q_1$  per laiko vienetą iš elektrodo, turi būti lygus skaičiui metalo ionų, pasiekiančių tą patį tašką iš elektrolito. Taigi:

$$N_1 = N_2 \text{ ir } N_0 A_0 \sqrt{T} e^{-\frac{W_1 - v\varepsilon_1 F}{RT}} = N_s A \sqrt{T} e^{-\frac{W_2 - v\varepsilon_2 F}{RT}}$$

Iš čia seka:

$$\begin{aligned} \frac{N_s A}{N_0 A_0} &= \frac{e^{-\frac{W_1 + v\varepsilon_1 F}{RT}}}{e^{-\frac{W_2 - v\varepsilon_2 F}{RT}}} = e^{\frac{W_2 - W_1 + vF(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{RT}} = \\ &= e^{\frac{W_2 - W_1 + vF\varepsilon}{RT}} \quad \text{nes } \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon. \quad \text{Tai reiškia, kad} \end{aligned}$$

$$\frac{W_2 - W_1}{RT} + \frac{vF\varepsilon}{RT} = \ln \frac{N_s A}{N_0 A_0},$$

iš kur seka:

$$\varepsilon = -\frac{W_2 - W_1}{vF} + \frac{RT}{vF} \ln \frac{A}{N_0 A_0} + \frac{RT}{vF} \ln N_s \quad . . . (24)$$

Bet  $-(W_2 - W_1) = W_1 - W_2 = E$  yra ionizacijos šiluma arba absorbuota šiluma pereinant gr. ionui iš metališkos būklės į tirpalų būklę, o  $\frac{A}{N_0 A_0} = k$ , nes tai yra konstantų santykis.

Atsižvelgdami į tai gauname tokią formulę metalo potencialui:

$$\varepsilon = \frac{E}{vF} + \frac{RT}{vF} \ln k + \frac{RT}{vF} \ln N_s \quad . . . . (25)$$

Tai ir yra Butlerio formulė.

Kadangi pirmieji du nariai yra konstantos, o  $N_s$  yra ionų skaičius 1 cm.<sup>3</sup>, vadinasi proporcingas koncentracijai dydis, tai Butlerio formulės didelis panašumas Nernsto formulei me-



tasi į akis, nepaisant to, kad Nernstas ir Butleris prieina prie savo formulių išeidami iš griežtai skirtingų sumetimų. Taigi

atrodo taip, kad  $\frac{E}{\nu F} + \frac{RT}{\nu F} \ln k$  Butlerio lygtyje atitinka

$\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{RT}{\pi}$  Nernsto formulėje. Panašią formulę gauna ir Rideal'is

išeidamas iš giminingumų savokos tarp metalų ir elektronų.

Ir Rideal'io ir Butlerio formules galima išreikšti taip:

$\varepsilon = \varphi + \frac{RT}{\nu F} \ln f(A)$ . Rideal'io formulėje  $\varphi$  reiškia elektronų gimi-

ningumą, o  $f(A)$  yra tam tikra atominio tūrio funkcija, tuo tarpu kaip Butlerio formulėje  $\varphi$  reiškia ionų tirpimo šilimą (ionų iš metališkos būklės į tirpalų būklę perėjimo šilimą), o  $f(A)$  yra tam tikra kiekybė, kuri pareina nuo metalo ionų skaičiaus 1 cm.<sup>2</sup> metalo paviršiaus. Mes jau matėme, kad ši ta funkcija turi paprastą statistiniai kinetinę interpretaciją.

Yra dar ir kitų potencialo formulių, kurių mes vienok neliesime, nes ir Ridealio-Butlerio formulė nepakankamai dar patikrinta. Kol kas pakankamai patikrinta ir plačiai vartojama pasilieka Nernsto formulė. √

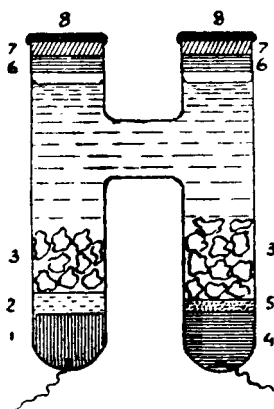
## § 5. Potencialų Matavimas

**Elektrovaromosios jėgos matavimas. Standartiniai elementai. Pogendorfo kompensacijos metodas. Potenciometras. Standartiniai elektrodai: kalomelio ir vandenilio. Šarminių ir žemės šarminių metalų potencialų matavimas. Skylimo potencialai ir jų matavimai. Metaloidų potencialų nustatymas.  $H_2SO_4$  ir kitų elektrolitų tirpalų skylimo potencialai. Skirtumai apskaitant ionų išlydžio potencialus pagal ionų koncentracijas ir pagal ionų aktingumus. Normalinių potencialų lentelė.**

Jeigu reikia išmatuoti kokio nors metalo potencialą, tai reikia turėti kitą metalą su žinomu potencialu. Siandien dar mes nežinome nei vienam metalui absoliutinio potencialo. Tokiomis sąlygomis mums tenka pasirinkti kokį nors metalą ir priskirti jam sauvališkai tam tikrą potencialą. Mes galime pasiegti taip, kaip buvo daroma anksčiau, t. y. pasirinkti Zn standartiniu metalu. Norėdami išmatuoti kito metalo potencialą, mes sudarome iš šito metalo ir Zn ir iš tų abiejų metalų žinomos koncentracijos druskų tirpalų galvaninę celę ir matuojame tos celės elektrovaromąją jėgą  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$ . Čia  $\varepsilon_1$  ir  $\varepsilon_2$ , sakysime yra Zn ir antrojo metalo potencialai, o  $\varepsilon_3$  yra kontakto potencialas tarp dviejų tirpalų, kurį mes galime apskaityti pasinaudoję 4 § duotomis formulėmis. Tad mes surasime antrojo metalo potencialą  $\varepsilon_2 = E - \varepsilon_1 - \varepsilon_3$ . Mes gauname tokiu būdu relatyvę potencialo vertę iš atžvilgio į metalą Zn.

Taigi visų pirma ir reikia susipažinti su metodais elektrovaromajai jėgai tiksliai išmatuoti. Išmatuoti elektrovaromąją jėgą, reiškia sulyginti ją su kita elektrovaromąja jėga. Vadinasi, reikia turėti tokią celę, kurios elektrovaromoji jėga yra tiksliai nustatyta ir kurią nesunku reprodukuoti. Tokios celės vadinasi standartinėmis celėmis. Iš tų celių šiandien už vis plačiau vartojama Westono celė, kurią atvaizduoja 24 pie-

šinys. Mes čia turime susisiekimo indą didelės raidės H pavidalo. Kairiajam vamzdy ant dugno užpiltas storokas tyro gyvsidabrio sluoksnis (1). Ant šito gyvsidabrio sluoksnio užpiltas plonesnis sluoksnis (2). Tasai sluoksnis susideda iš tešlos arba pastos taip pagamintos: pieste trinamas gyvsidabris



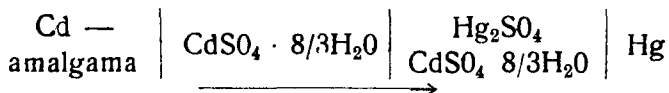
24 pieš

1. Gyvsidabris
2. Pasta.
3. Sotus  $\text{CdSO}_4$  tirpalas ir rūpūs  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  kristalai.
4. Kadmio amalgama.
5. Smulkūs  $\text{CdSO}_4$  kristalai.
6. Parafinas.
7. Kamštis.
8. Lakas.

su merkuro-sulfatu, pridėjus truputį kadmio sulfato kristalų ir pakankamai kadmio sulfato sotaus tirpalo, taip, kad susidarytų skysta pasta; skystimo per teklius nufiltruojamas per vatos filtrą, ant pastos vėl užpiliamas sotus kadmio sulfato tirpalas, vėl trinama pieste ir vėl filtruojama; šita operacija pakartojama 3—4 kartus. Jos tikslas — pašalinti merkuri-sulfato pėdsakus. Ant šitos pastos užberiamas sluoksnis rupesnių kadmio sulfato kristalų sudėties  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  (3). Į apatinį šito vamzdžio galą įlydyta platinos viela. Tokia pat platinos viela įlydyta į apatinį dešiniojo vamzdžio galą ir pats tasai galas užpildomas 12,5% kadmio amalgama. Šita amalgama gaminama taip: prie 1 dalies chemiškai tyro kadmio (neturi būti nė pėdsako Zn) pridedama 7 dalys chemiškai tyro gyvsidabrio ir šildant vandens tynėje iki  $100^\circ$  uoliai maišoma stiklo lazdele. Dešinioji šaka įkišama į šiltą vandenį ir į tą šaką įpiliama skysto kadmio amalgama. Paskum celė išimama iš šilto vandens ir amalgama sustingsta (amalgamos sluoksnis pažymėtas skaitmeniu 4). Ant tos amalgamos sluoksnio randasi plonas smulkių kadmio kristalų sluoksnis. Paskum abidvi celės šakos pripildomos sočiu kristalo hydrato  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  tirpalu. Šią sotų tirpalą galima pagaminti trinant pieste su šiltu vandeniu kadmio sulfato kristalus ir neperžiangiant temperatūros  $75^\circ$ , nes peržengus šią temperatūrą, kristalo hidratas  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  virsta monohidratu. Virš sotaus tirpalo vienoje ir antroje šakoje užpiliama plonas sluoksnis parafino, užkišama gerai išvirintais kamščiais ir viršus kamščių

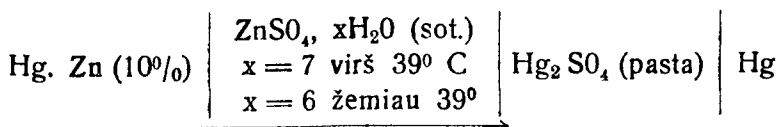
užliejamas laku. Tokiu būdu paruoštą celę galima įdėti į tam tikrą dėžę arba tute. Jeigu aprašytuoju būdu paruošta celė laikoma temperatūromis, neaukštesnėmis kaip 40°C ir nemažesnėmis kaip 4°C ir jeigu per ją niekuomet neleidžiama srovė, didesnė kaip 0,0001 ampero, tai tokios celės elektrovaromoji jėga pasilieka pastovi beveik neribotą laiką.

Taigi mes čia turime celę:



Šitos celės elektrovaromoji jėga yra:  $E_t = 1,0183 - 0,0000,406 (t-20) - 0,00000095 (t-20)^2$ . Temperatūra 20° Westono arba kadmio celės elektrovaromoji jėga yra  $E_{20} = 1,0183$ . Jeigu sudarant šitą celę buvo pavartotos chemiškai tyros medžiagos, tai temperatūra 20° visuomet bus duota čia elektrovaromoji jėga, o aukštesnėmis ar žemesnėmis temperatūromis mes surasime elektrovaromąją jėgą iš duotos čia formulės. Didelis šitos Westono celės patogumas yra tas, kad jos elektrovaromoji jėga labai mažai pareina nuo temperatūros, kitaip sakant ji turi labai mažą tempertūrinį koeficientą.

Yra dar antra standartinė celė — Clarko celė. Anksčiau ji buvo išimtinai vartojama. Šiandien, atsiradus Westono celei, ji vartojama labai mažai. Jos konstrukcija visai panaši į Westono celės konstrukciją, tik vieton kadmio amalgamos mes čia turime Zn—amalgamą ir vieton sotaus  $\text{CdSO}_4$  tirpalo turime sotų  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  tirpalą. Clarko celės schema tokia:

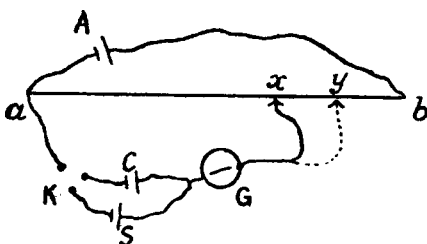


Clarko celės elektrovaromoji jėga.

$E_t = 1,4328 - 0,00119 (t - 15) - 0,000007(t - 15)^2$ . Temperatūra 15°C šitos celės elektrovaromoji jėga  $E_{15} = 1,4328$  voltų. Šitos celės didelis nepatogumas tas, kad jos elektrovaromoji jėga žymiai keičiasi su temperatūra, vadinasi, pasižy-

mi itin dideliu temperatūriniu koeficientu. Todėl šiandien tarptautinės elektriškų vienetų ir standartų konferencijos elektrovamosios jėgos standartu yra visur priimta Westono celė.

Iš įvairių metodų elektrovaramajai jėgai matuoti didžiausiu tikslumu pasižymi tie metodai, kurie remiasi Poggendorfo kompensacijos principu (*žiūr. 25 pieš.*). Mes čia turime



25 pieš.

vienodo diametro platinos-iridio ploną vielą *ab*, ištemptą ant lentos su milimetrine skala. Prie vielos galų *a* ir *b* prijungiame, sakysime, švino akumuliatorių. Jeigu akumulatoriaus elektrovaramoji jėga yra 2 voltai, tai potencialo nuopolis kiekvienam vielos milimetru bus 0,002 volto. Bet akumulatoriaus elek-

trovaromoji jėga, vartojant jį, keičiasi. Net ir atdaras akumuliatorius pamaži išsikrauna. Todėl reikalinga standartinė celė, kad galima būtų laikas nuo laiko patikrinti potencialo nuopolį ant vielos. Šita standartinė celė prijungiama prie vielos per raktuką *K* ir jautrų galvanometrą *G* taip, kad jos teigiamas polis būtų atkreiptas prieš akumulatoriaus teigiamą polį. Vadinasi, jeigu prie *a* prijungtas akumulatoriaus teigiamas polis, tai standartinės celės teigiamas polis turi būti prijungtas prie taško *a*, o neigiamas polis per galvanometrą, sakysime, prie taško *y* ant vielos. Čia akumuliatorius pažymėtas raide *A*, o standartinė celė raide *S*. Jeigu prijungus taip standartinę celę galvanometras rodo srovę, tai reikia kontaktą *y* stumti į dešinę ar į kairę pusę kol galvanometras neberodys srovės. Aišku, kad pasiekus tokią padėtį, akumulatoriaus potencialo nuopolis nuo *a* ligi *y* bus lygus standartinės celės elektrovaramajai jėgai, prieš šitą nuopolį atkreiptai. Pažymėsime standartinės celės elektrovaramąją jėgą ženklu  $E_s$ . Tad

vielos 1 m/m potencialo nuopolis bus  $\frac{E_s}{ay}$  voltų. Dabar rak-

tuku *K* išjungiame standartinę celę *S* ir įjungiame matuojamą celę *C*. Sakysime, galvanometras rodo srovę. Mes varome kontaktą ant vielos į vieną ar į antrą pusę tol, kol galvano-

metras G neberodys srovės. Sakysime tai bus, kada kontaktas bus taške x. Taigi matuojamos celės C elektrovaromoji jėga

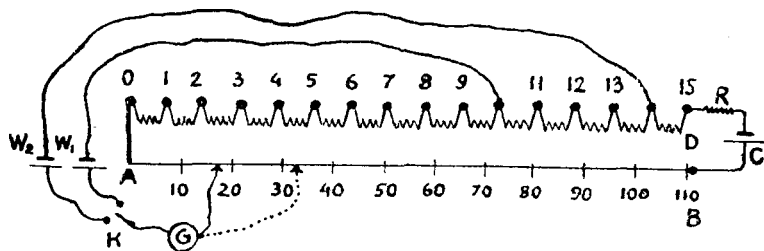
$$E_C = ax \cdot \frac{E_s}{ay}.$$

Cia galų gale mes nustatome elektrovaromąją jėgą esant srovei O, t. y. tokiomis sąlygomis kaip ir atdarom elementui. Vadinasi, čia visai eliminuojama klaida dėl celės poliarizacijos ir todėl tas kompensacijos metodas ir yra tikslesnis už kitus metodus.

Aprašytas čia paprastas kompensacijos metodas duoda galimybės geriausiu atsitikimu išmatuoti elektrovaromąją jėgą iki 0,01 volto. Tokio mažo tikslumo priežastis — sunkumas išvengti šiek tiek žymesnės srovės per standartinę celę ir per matuojamąją celę: kad ir trumpą laiką per kokią nors celę eina šiek tiek žymesnė srovė, tokia celė poliarizuoja ir mes gauname mažesnę elektrovaromąją jėgą kaip atdaros nepoliarizuotos celės elektrovaromoji jėga.

Taigi yra kompensacijos metodo variantų, kurie padidina matavimų tikslumą, iš vienos pusės, ir suprastina manipuliacijas, iš antros pusės.

26 piešinys duoda vieno iš tokių variantų schemą. AB yra vienodo storumo platinos-iridio viela (galima tokią vielą paim-



26 pieš.

ti iš manganino, bus pigiau) ištemptą ant skalos, padalintos milimetrais iš viso 110 cm. ilgio. Su ta viela iš eilės sujungta 15 varžų špulių pavidalo. Kiekvienos tokios špulės varža yra lygi vielos AB 100 cm. varžos. Viela AB ir visos varžos uždaro akumuliatorių C. Tarp akumuliatoriaus ir paskutinės varžos įterpta dar didesnė reguliuojama

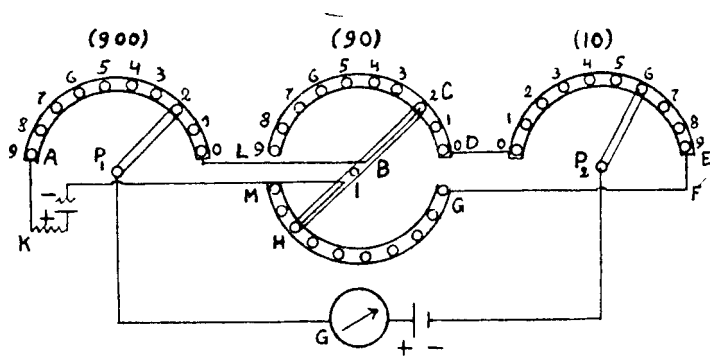
vrža R. Jeigu mes naudojames Westono cele kaip standartu, tai mes prijungiamo tą Westono celę  $W_1$  raktuku K per galvanometrą G prie varžų ir vielos AB taip, kad būtų apimtas skaičius, atitinkas Westono celės elektrovaromąją jėgą, sakysime 1,0185 (Westono celės elektrovaromoji jėga lygi 1,0185; taigi čia mes imame 1000 sykių didesnį skaičių kaip ta elektrovaromoji jėga). Jeigu akumulatoriaus C teigiamas polis prijungtas prie paskutinės penkioliktos varžos, tai Westono celės teigiamą polį mes prijungiamo prie 10-tos varžos, o neigiamą polį prie skalos padalinimo 18,5 cm. Taigi 10 varžų yra tolygios 1000 cm. vielos AB ir prie to dar prisideda 18,5 cm. Tokiu būdu Westono celė apima čia iš viso varžą, kuri yra lygi vielos 1018,5 cm. varžai. Prijungus taip galvanometras mums parodys šokią tokią srovę. Mes tada reguliuojame akumulatoriaus srovę su pagalba varžos R tol, kol galvanometras nebe parodys srovės. Tad aišku, kad akumulatoriaus potencialo nuopolis per varžą 1018,5 cm. yra toks pat, kaip ir Westono celės elektrovaromoji jėga. Kitaip sakant, potencialo nuopolis skaitant 1 cm. vielos AB yra:  $1,0185:1018,5=0,001$  volto. Dabar mes išjungiamo Westono celę ir raktuku K sujungiamo per galvanometrą matuojamąją celę  $W_2$ . Ieškome visų pirma, prie kurios iš 15 varžų reikia prijungti celės  $W_2$  teigiamą polį, kad galvanometro atsilenkimas kiek galima labiau sumažėtų. Sakysime tai bus prijungus  $W_2$  polį prie 14 varžos. Toliau mes operuojame šliaužiamuoju kontaktu ant vielos ir ieškome tokio taško ant tos vielos, kad galvanometras nebeatsilenktų. Sakysime tas taškas bus kaip rodo punktyru nupiešta iešmutė 32,5 cm. Tad celės  $W_2$  elektrovaromajai jėgai atitinka skaičius 1432,5. Tai reiškia, kad tos celės elektrovaromoji jėga  $\frac{1432,5}{1000} = 1,4325$

voltų. Taigi mes čia tiesioginiai atskaitome elektrovaromąją jėgą ir gauname ją su tikslumu iki 0,001 volto. Aprašytos čia formos kompensacijos aparatas vadinasi potenciometras (potencialo matuotojas). Atitinkamai padidinus varžų skaičių galima išmatuoti potenciometru elektrovaromąją jėgą su tikslumu iki 0,1 ir net iki 0,01 milivolto.

Aprašysime dar vieną potenciometro variantą, kuris remiasi Feussnerio principu, aprašytu mano Elektros ir Magnetizmo kurse, puslap. 184.

Iš dviejų vienodų varžos magazinų, sujungę juos iš eilės, mes sudarome 1 varžą, sakysime iš viso 10.000 ohmų. Abudu varžos magazinai vienodi ir kiekvienas magazinas turi 10.000 ohmų. Bet iš vieno magazino mes ištraukiame visus štepselius, o į kitą magaziną įkišame visus štepselius ir tokiu būdu gauname iš viso 10.000 ohmų, prie kurių ir prijungiame akumuliatorių, o Westono celę arba matuojamąją celę prijungiame per galvanometrą prie vienos iš tų varžų. Kompensuojame, įkišdami į vieną varžą štepselį ir ištraukdami atitinkamą štepselį iš kitos varžos, taip, kad akumuliatorius visą laiką uždarytas per 10.000 ohmų. Vadinasi, tokie du sujungti iš eilės magazinai atstoja 25 piešinio vielą. Suradę nulinę padėtį iš varžos santykio tame magazine, prie kurio prijungta matuojamoji celė, ir visos varžos, mes surandame ieškomą elektrovaramąją jėgą. Bet toksai būdas nepatogus: gaišinama daug laiko, kol surandama 0 padėtis.

27 piešinys atvaizduoja schematiškai šituo principu paremtą Feussnerio potenciometrą. Iš kairės ir iš dešinės pusės mes čia turime dvi varžas 900 ohmų ir 10 ohmų. Ir pirma ir



27 pieš.

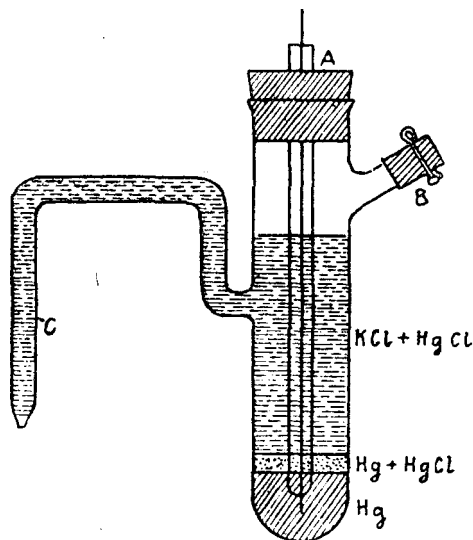
antra varža sudarytos iš špulių, prijungtų prie kurbelreostato kontaktų iš užpakalio. Iš reostato priešakinės pusės kontaktais šliaužia rankėna-rodyklė. Kairysis reostatas suda-



rytas iš 9 špulių po 100 ohmų, o dešinysis iš 10 špulių po 1 ohmą kiekviena. Vidutinis reostatas susideda iš dviejų atskirų dalių. Kiekviena iš tų dalių susideda iš 9 špulių po 10 ohmų kiekvienoj špulėj. Šito vidurinio reostato priešakinė pusė yra aprūpinta tokia dviguba rankėna, kuri liečia tuo pačiu laiku kontaktus ir viršutinės ir apatinės reostato pusių, taip, kad srovė nuo akumulatoriaus visuomet eina per to vidurinio reostato varžų pusę, nepaisant dvigubos rankėnos B padėties. Akumulatoriaus teigiamas polis per reguliuojamą varžą K prijungiamas prie paskutinio kairiojo reostato kontakto, o neigiamas polis prijungiamas prie dvigubos rankėnos B apatinės pusės. Prie parodytos rankėnų  $P_1$ , B ir  $P_2$  padėties, akumulatoriaus srovė eina per visą kairįjį reostatą, t. y. per 900 ohmų, paskum per laidininką L ir viršutinę rankėnos B dalį patenka į vidurinį reostatą ir eina per jo dvi sekcijas CD, t. y. per 20 ohmų. Iš šitos vidurinio reostato dalies patenka į dešinįjį reostatą ir eina per jį visą, t. y. per 10 ohmų; iš dešiniojo reostato patenka į apatinę vidurinio reostato dalį ir eina per to reostato GH sekcijas, vadinasi per 70 ohmų iki H ir iš H per apatinę dvigubos rankėnos dalį grįžta atgal į akumulatorių. Taigi akumulatoriaus srovė eina iš viso per 1000 ohmų ir tame skaičiuje per 90 ohmų (pusę) vidurinio reostato. Matuojamoji celė per galvanometrą prijungiama prie reostato rankėnų  $P_1$  ir  $P_2$ . Tuo būdu matuojamoji celė prijungta prie galų varžos, kuri yra lygi 226 ohmai. Taigi, jeigu šita padėtis yra nulinė, tai matuojamos celės elektrovaromoji jėga yra lygi 0,226 akumulatoriaus elektrovaromosios jėgos. Nesunku suprasti, kad atitinkamai padidinus varžų skaičių galima ir čia iš pradžios prijungti Westono celę prie tokio varžų skaičiaus, kad tas skaičius būtų 1000 arba 10000 sykių didesnis už Westono celės elektrovaromąją jėgą. Jeigu prijungus taip Westono celę galvanometras atsilenkia, tai manipuluojama akumulatoriaus reguliuojama varža tol, pakol pasiekiami nulinė padėtis. Pakeitus Westono celę matuojamąją celę, manipuluojama rankėnomis  $P_1$ , B ir  $P_2$  kol nebus pasiekta nulinė padėtis. Tada atskaitoma varža, prie kurios galų prijungta matuojamoji celė. Padalinus tą varžą į 1000 arba 10000 gaunama elektrovaromoji jėga su tikslumu iki milivolto arba iki 0,1 milivolto. Atitinkamai didinant varžų skai-

čių, galima, kaip jau anksčiau pasakyta, pasiekti dar didesnio tikslumo.

Užsiimsime dabar pagelbiniais elektrodais. Labai praktiškas ir už vis dažniau yra vartojamas kalomelio elektrodas, kurį atvaizduoja 28 *piešinys*. Čia mes turime gan platų bandymo vamzdį 2—3 cm. diametro ir 15 cm. aukščio. Tasai vamzdis viršuj iš dešinės pusės turi siaurą kaklelį, ant kurio galima užmauti kaučuko vamzdį ir suspausti jį spaustuvais. Iš kairės pusės nuo vidurio bandymo vamzdžio eina dvigubai išlenktas siauras vamzdis C (diametras 4—5 m/m). Bandymo vamzdžio dugne mes turime 2 cm. tyro gyvsidabrio sluoksnį. Į tą gyvsidabrį įleidžiamas platinos vielos galas, įlydytas į siaurą stiklo vamzdį A. Į šitą stiklo vamzdį irgi įpiliama gyvsidabrio ir į jį įkišama vario viela. Tuo būdu sudaromas kontaktas tarp gyvsidabrio



28 pieš.

bandymo vamzdyje ir gyvsidabrio vamzdyje A ir, vadinasi, galima gyvsidabrį prijungti su pagalba vario vielos kur reikia. Virš gyvsidabrio bandymo vamzdyje mes turime 1 cm. storumo tešlos arba pastos sluoksnį, sudarytą rūpestingai trinant gyvsidabrį su kalomeliu ir pridėdant šiek tiek normalinio KCl tirpalo. Gyvsidabrio prie pastos pridėjimas reikalingas tam, kad redukuotų sublimato pėdsakus. Ant šitos pastos užpiliamas atsargiai pakankamo aukščio normalinio KCl tirpalo sluoksnis, ir kalomelio elektrodas gatavas. (Savaime suprantama, kad ir gyvsidabris, ir kalomelis, ir KCl turi būti chemiškai grynos medžiagos). Vadinasi, reikia visas tas medžiagas rūpestingiausiai išvalyti, nes kitaip negausime

kalomelio elektrodo potencialui pastovios vertės. Taip paruošto kalomelio elektrodo potencialas laikomas lygiu:

$$E = +0,56 + 0,0006(t - 18) \text{ voltų.}^*$$

(Vadinasi, temperatūra 18° tasai potencialas yra +0,56 volto). Kaip tas potencialas nustatytas, susipažinsime toliau. Be to, reliatyviems kitų medžiagų potencialams nustatyti jo absol. vertė ir nesvarbu žinoti. Svarbu tik turėti garantiją, kad tinkamai paruošus kalomelio elektrodą, jo potencialas visuomet būtų tas pats. Šitam potencialui mes suteikiame ženklą + todėl, kad gyvsidabrio ionų osmotinis spaudimas kalomelio elektrodo elektrolite yra žymiai didesnis kaip metališko gyvsidabrio tirpimo spaudimas.

Dažnai kalomelio elektrodui<sup>x</sup> imamas decinormalinis KCl tirpalas. Pasirėmę Nernsto potencialo formulėmis mes galime apskaityti tokio decinormalinio kalomelio elektrodo potencialą, atsimindami, kad kalomelio elektrodas yra apgręžiamas iš atžvilgio į Cl anionus. Taigi mes rašome Cl potencialui lygtį:

$$\varepsilon'_{\text{Cl}} = \varepsilon_0 - 0,058 \lg 0,742 \text{ ir } \varepsilon''_{\text{Cl}} = \varepsilon_0 - 0,058 \lg 0,0856.$$

Pirma formulė liečia normalinę KCl koncentraciją. Tokio KCl tirpalo disociacijos laipsnis 0,742. Taigi Cl ionų koncentracija 0,742.1. Antroji formulė liečia decinormalinį KCl tirpalą su disociacijos laipsniu 0,856. Taigi decinormalinio KCl tirpalo Cl ionų koncentracija 0,856.0,1=0,0856.

Sujungę du tokius kalomelio elektrodus, mes turėsime koncentracijos celę ir tos celės elektrovaromoji jėga bus lygi decinormalinio ir normalinio kalomelio elektrodų potencialų skirtumui, būtent:

$$E_{\text{konc.}} = \varepsilon''_{\text{Cl.}} - \varepsilon'_{\text{Cl.}} = \varepsilon_0 - 0,058 \lg 0,0856 - \varepsilon_0 - (-0,058 \lg 0,742) = 0,058 \lg \frac{0,742}{0,0856} = 0,055.$$

Vadinasi, decinormalinio kalomelio elektrodo potencialas yra didesnis už normalinio kalomelio elektrodo potencialą 0,055 volto. Todėl decinormalinio kalomelio elektrodo potencialas tem-

---

\*) Tai absoliutinis potencialas, bet jis nevisai tikras.

peratūra  $18^{\circ}$  yra lygus  $0,560 + 0,055 = 0,615$  volto. Taigi žinodami normalinio kalomelio elektrodo potencialą mes galime apskaityti decinormalinio, centinormalinio elektrodo potencialus pagal Nernsto formulę, pridėdami  $0,058 \lg \frac{[C_1]}{[C_{0,1}]}$  arba  $0,058 \lg \frac{[C_1]}{[C_{0,01}]}$ . Skliaustuose Cl ionų koncentracijos normaliniame, decinormaliniame ir centinormaliniame tirpaluose. Apytikriai pirmas santykis bus apie 10, o antrasis apie 100. Taigi prie normalinio kalomelio elektrodo pridėję 0,058, gausime apytikriai decinormalinio elektrodo potencialą, o pridėję  $2 \cdot 0,058 = 0,116$  gausime apytikriai centinormalinio elektrodo potencialą.

Decinormalinio elektrodo potencialo priklausomybė nuo temperatūros išreiškiama tokia empirine lygtimi:

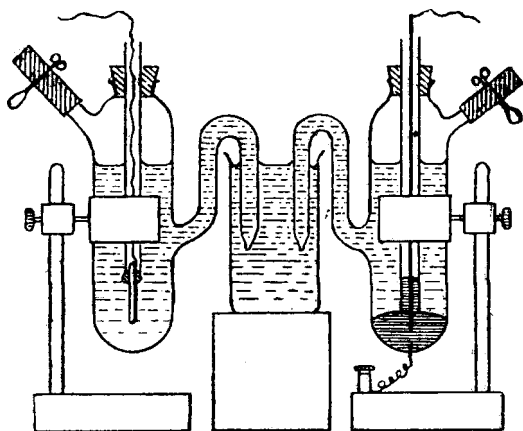
$$E = 0,615 + 0,0008 (t - 18).$$

Kai kada patogiau naudotis kalomelio elektrodu, paruoštu su sočiu KCl tirpalu. Tokio kalomelio elektrodo potencialas priklausomybėje nuo temperatūros išreiškiamas šia empirine formule:  $E = 0,5252 + 0,0002 (t - 18)$ . Vadinasi, tokio kalomelio elektrodo potencialas temperatūra  $18^{\circ}$  yra 0,5252. Tasai potencialas apskaitomas taip, kaip parodyta dėl decinormalinio elektrodo. Iš šitų davinių aišku, kad kalomelio elektrodo potencialas mažėja didėjant KCl koncentracijai ir didėja kylant temperatūrai.

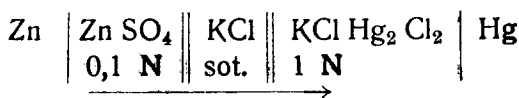
Turėdami standartinį kalomelio elektrodą, kuris vadinasi pagalbinis arba pusiau elektrodu, mes dabar galime surasti kito metalo potencialą, sakysime, Zn. Mes įmerkiamo amalgamuotą Zn plokštelę arba Zn stiebą į jo druskos tirpalą tam tikros žinomos koncentracijos, sakysime, į  $ZnSO_4$  tirpalą koncentracijos 0,1 N ir sujungiame tokį Zn elektrodą su kalomelio elektrodu taip, kaip rodo 29 piešinys (amalgamuoti Zn reikia todėl, kad suvienodinti metalo paviršių, nes paprastai net ir chemiškai gryno Zn paviršius nėra pakankamai vienodas ir todėl neamalgamuoto Zn potencialas nepakankamai pastovus). 29 piešinį iš kairės pusės mes turime Zn stiebą  $ZnSO_4$  0,1 N tirpale,

12. Elektrochemija.

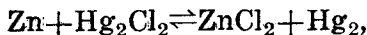
o iš dešinės pusės normalinį kalomelio elektrodą. Tarp jų turime stiklo indą, pripildytą sočiu KCl tirpalu. Atleidę spaudistus, mes pučiame per kaučuko vamzdį ir spaudimu įvarome tirpalą į užlenktus pusiau elektrodų vamzdžius. Tuos vamzdžius įleidžiame į sotų KCl tirpalą. Dabar mes turime galvaninę celę, kurios schema ši:



29 pieš.



Šitoje celėje vyksta reakcija:



arba  $\text{Zn} + 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + \text{Hg}_2$ . Vadinasi, cinkas ionizuojasi kaip ir Danielio celėje, o gyvsidabris deionizuojasi. Todėl kalomelio elektrodas čia teigiamas, o cinko elektrodas neigiamas. Aprašytu jau kompensacijos metodu geru potenciometru matuojame šitos celės elektrovaromąją jėgą ir temperatūra 18° gauname 1,077 voltų. Pažymėsime Zn potencialą ženklu  $E_{\text{Zn}}$ , o kalomelio potencialą ženklu  $E_{\text{Cal}}$ . Tad mūsų celės elektrovaromoji jėga  $E = 1,077 = E_{\text{Cal}} - E_{\text{Zn}}$  ir iš čia  $E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cal}} - E = E_{\text{Cal}} - 1,077$ . Išreikšdami taip išmatuotą elektrovaromąją jėgą mes ignoruojame kontakto potencialą tarp 0,1 N  $\text{ZnSO}_4$  ir sotaus KCl tirpalo. Čia sotus KCl tirpalas įterptas tam, kad eliminuoti kontakto potencialą, kaip jau anksčiau paaiškinta. Šią potencialą mes galime apskaičiuoti pagal anksčiau duotą skysčių kontakto potencialo formulę. Gautume mažą dydį. Dėl K ionų ir Cl ionų vienodų greičių kontakto potencialą tarp sotaus

KCl tirpalo ir normalinio KCl tirpalo tikrai galima ignoruoti.

Jeigu mes sutartinai laikytume normalinio kalomelio elektrodo potencialą 0, kaip mes sutartinai vandenyno lygmę 45<sup>o</sup> geografinės platumos laikome aukščio nulių, tai išmatuota mūsų celės elektrovaromoji jėga ir būtų relatyvus Zn potencialas ZnSO<sub>4</sub> decinormaliniam tirpale.

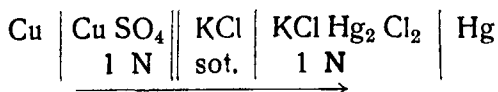
Nors absoliutinis normalinio kalomelio elektrodo potencialas ir nėra galūtinai nustatytas, bet visgi priimta laikyti dydį + 0,560 tokiu absoliutiniu potencialu. Priimdami tokį nusistatymą mes Zn potencialui gausime:  $E_{Zn} = +0,560 - 1,077 = -0,517$  volto. Bet tai yra potencialas 0,1 N ZnSO<sub>4</sub> tirpale. Mums reikia surasti normalinį Zn potencialą, t. y. tokiam Zn druskos tirpale, kuriame jo ionų koncentracija yra 1. Tai mes atliekame pasirėmę Nernsto formule:

$$E_{Zn} = -0,517 = E_0^{Zn} + 0,029 \lg C_{Zn^{++}}$$

Taigi normalinis Zn potencialas  $E_0^{Zn} = -0,517 - 0,029 \lg C_{Zn^{++}}$ . Iš ZnSO<sub>4</sub> laidumo matavimų mes surandame jo disociacijos laipsnį 0.4 koncentracijai 0,1 N. Taigi Zn ionų koncentracija ZnSO<sub>4</sub> decinormaliniam tirpale yra 0,4·0,1 = 0,04. Todėl normalinis Zn potencialas yra lygus:

$$E_0^{Zn} = -0,517 - 0,029 \lg 0,04 = -0,517 - (0,029 \cdot -1,398) = -0,517 + 0,041 = -0,476 \text{ voltų.}$$

Tuo pačiu būdu mes surandame normalinį vario potencialą. Mes įkišame vario plokštelę arba vario stiebą į CuSO<sub>4</sub> 0,1 N tirpalą ir sujungiame šitą vario elektrodą su normaliniu kalomelio elektrodu, įterpdami tarp jų sotų KCl tirpalą taip, kaip rodo 29 piešinys. Tad mes turime tokią galvaninę celę:



Cia vyksta reakcija:  $\text{Cu} + 2\text{Hg}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2\text{Hg}$ . Taigi čia kalomelio elektrodas teigiamas, o vario neigiamas ir tos celės elektrovaromoji jėga  $E = \varepsilon_{\text{Cal}} - \varepsilon_{\text{Cu}}$ . Matuojame šitos celės elektrovaromąją jėgą kompensacijos metodu temperatūra 18<sup>o</sup> ir randame 0,024 volto. Tai yra kalomelio elektrodo ir vario potencialų skirtumas ir todėl vario potencialas  $0,560 + 0,024 =$

$= 0,584$  v. Tai toks vario potencialas  $0,1$  N  $\text{CuSO}_4$  tirpale. Naudojamės Nernsto formule, kad nustatyti normalinį vario potencialą:  $E_{\text{Cu}} = E_0^{\text{Cu}} + 0,029 \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$ , iš kur  $E_0^{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}} - 0,029 \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,584 - 0,029 \lg 0,038$ , nes  $0,1$  N  $\text{CuSO}_4$  tirpalo disociacijos laipsnis yra  $0,38$  ir todėl šito tirpalo vario ionų koncentracija yra  $0,038$ . Taigi  $E_0^{\text{Cu}} = 0,584 + 0,041 = 0,625$  volto. Mes Cu potencialui suteikiame ženklą  $+$  todėl, kad nurodytuose tirpaluose osmotinis vario ionų spaudimas yra didesnis už vario tirpimo spaudimą ir todėl varis užsitaiso teigiamai, o elektrolitas neigiamai.

Šituo būdu galima surasti normalinius potencialus visiems metalams, kurie nereaguoja su vandeniu.

Paimsime čia dar kai kuriuos pagalbinius arba pusiau elektrodus. Dirbant su sieros rūkšties tirpalais arba aplamai su sulfatų tirpalais, labai patogu vartoti merkuro sulfato pagalbinį elektrodą:  $\text{H} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ . Jo išvaizda ir konstrukcija tokia pat kaip ir kalomelio elektrodo (žiūr. 28 pieš.), tik kalomelis pakeistas merkuro sulfatu  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , o KCl pakeistas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vadinas, ant gyvsidabrio uždėtas pastos sluoksnis iš gyvsidabrio, merkuro sulfato ir sieros rūkšties, o ant tos pastos užpiltas normalinis sieros rūkšties tirpalas. Šito pagalbinio elektrodo potencialas temperatūra  $18^\circ$  yra  $+ 0,956$ . Toksai elektrodas, pavyzdžiui, labai naudingas matuojant švino akumuliatoriaus anodo ir katodo potencialus, nes švino akumuliatoriuje mes turime  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalą ir todėl galime apskaityti skysčių kontakto potencialus, kad gavus tikslesnius rezultatus potencialams.

Dirbant su chloridų tirpalais labai naudingas sidabro-sidabro chlorido pagalbinis elektrodas:  $\text{Ag} \mid \text{AgCl. KCl. Apie } 0,1 \text{ N}$

šią elektrodą jau minėta, kada buvo kalbama apie koncentracijos celes be transporto ir jau nurodyta, kaip toksai elektrodas paruošti. Mes kombinuojame šią elektrodą, sakysime, su sočiu kalomelio elektrodu, kaip rodo 29 piešinys. Gauname tokiu būdu galvaninę celę:



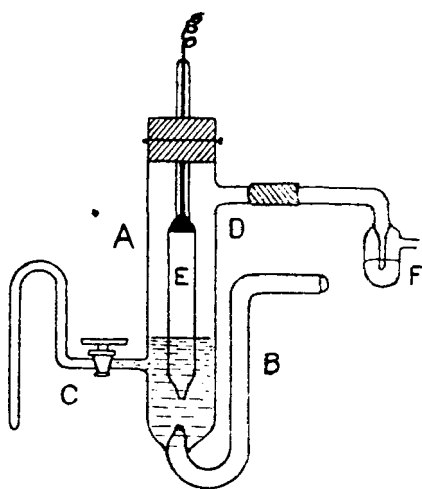
Celės reakcija:  $2\text{Ag} + 2\text{Hg}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{Hg}_2$ . Taigi čia  $E = E_{\text{Cal}} - E_{\text{Ag,AgCl}}$  ir  $E_{\text{Ag,AgCl}} = E_{\text{Cal}} - E$ . Šitos celės elektrovaromoji jėga temperatūra  $25^\circ$  yra 0,0453 volto, o kalomelio elektrodo su sočiu KCl tirpalu potencialas temperatūra  $25^\circ$  yra + 0,5266. Taigi  $\text{Ag} | \text{AgCl}$ , KCl ptencialas bus  $0,5266 - 0,0453 = +0,4813$   
0,1 N

volto. Šitas potencialas labai mažai pasikeis pakeitus KCl tirpalą HCl tirpalu, nes praskiestiems tirpalams disociacijos laipsnis KCl ir HCl mažai tesiskiria.

Pastaraisiais laikais elektrochemijoje įsivyravo standartinis vandenilio elektrodas todėl, kad jį už vis lengviau paruošti taip, kad tam tikromis sąlygomis turėti visuomet tą patį potencialą ir dar todėl, kad jo potencialas yra žymiai žemesnis kaip, sakysime, kalomelio elektrodo, ir, vadinasi, daugiau logiško pagrindo prilyginti šitą potencialą nuliui. Mes jau matėme, kad paruošimas kalomelio elektrodo yra itin kėblus dalykas. Antra vertus, AgCl elektrodo paruošimas sulyginti paprastas, bet jo potencialas ilgainiui dėl šviesos veikimo keičiasi ir todėl beveik kiekvienai matavimų serijai reikia iš naujo ruošti elektrodą. Su vandenilio elektrodu daug paprasčiau. Mes jau žinome, kad platinuota platina, prisotinta vandeniliu, yra vandenilio elektrodas, nes veikia visai taip, kaip vario arba sidabro elektrodas. Toki platina prisotinta vandeniliu ir apsupta chemiškai tyru vandeniliu 1 atmosferos spaudimo, įkišta į 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalą ir sudaro normalinį arba standartinį vandenilio elektrodą. Mes tirpiname 1 gr. molį  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1000 gramų chemiškai tyro vandens. Tokio tirpalo disociacijos laipsnis 0.5. Jeigu sieros rūkštis būtų visai disociuota, tai mes turėtume 2 gr. ionus vandenilio, bet kadangi disociacijos laipsnis 0,5, tai 1000 gr. vandens ištirpinus 98 gr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mes turime kaip tik 1 gr. ioną vandenilio. Šitokio elektrodo potencialą mes sutariam laikyti niuliu. Mes turime tam dar ir termodinaminį pagrindą. Elektriškas elemento potencialas yra lygus laisvos energijos atmainai, pereinant elementui į ionų būklę. Iš termodinaminių davinų mes galime surasti tam ar kitam elementui ionizacijos šilimą ir iš tos šilimos su pagalba Gibbso - Helmholtzo lygties apskaityti elemento elektrišką potencialą. Iš visų elmentų mažiausia ionizacijos šilima pasižymi vandenilis. Todėl ir jo potencialas sutartinai laikomas nuliu.



30 piešinys atvaizduoja vandenilio elektrodo konstrukciją. Stiklo cilinderis A nuo 2 iki 3 cm. diametro ir nuo 12 iki 15 cm.

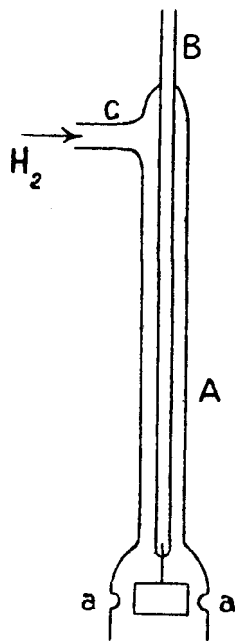


30 pieš.

aukščio pripilamas iki trečdaliu vienmoliniu  $H_2SO_4$  tirpalu. Į tą tirpalą per kamštį įleistas platinuotos platinos elektrodas E, taip, kad apie  $\frac{1}{4}$  to elektrodo įeina į elektrolitą, o  $\frac{3}{4}$  virš elektrolito. Išlenktas vamzdis B iš apačios įeina į cilinderį A. Per tą vamzdį leidžiamas iš Kippo aparato rūpestingai išvalytas vandenilis tokiu greitumu, kad per sekundę, sakysime, eitų nedaugiau kaip du burbuliukai. Tasai vandenilis prisotina elektrolitą ir platinos elektrodą E, sudarydamas apie jį atmosferą. Šituo platinos elektrodu E dažnai imamas stiklo vamzdis, kurio paviršius rūpestingai apklojamas smulkia platina elektrolitiniu būdu. Vandenilio perteklius išeina per vamzdį D ir stiklo rutuliuką F, kurio dugne pripilta sieros rūkšties tirpalo tiek, kad vamzdžio D galas būtų įmerktas skysty. Sifoninis vamzdis C su kranu iš kairės aparato pusės reikalingas tam, kad vandenilio elektrodą per tarpinį elektrolitą sujungti su matuojamu elektrodu.

31 piešinys atvaizduoja paprastesnį vandenilio elektrodą, kuris dažnai vartojamas laboratorijoje, ypač tada, kada nėra reikalo pasiekti didelio tikslumo. Čia mes turime stiklo vamzdį A, kurio apatinis galas praplėstas ir turi apskritas skyles aa. Į šitą vamzdį įlydytas siauresnis stiklo

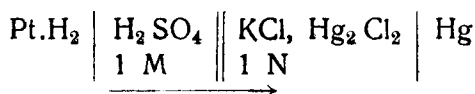
31 piešinys atvaizduoja paprastesnį vandenilio elektrodą, kuris dažnai vartojamas laboratorijoje, ypač tada, kada nėra reikalo pasiekti didelio tikslumo. Čia mes turime stiklo vamzdį A, kurio apatinis galas praplėstas ir turi apskritas skyles aa. Į šitą vamzdį įlydytas siauresnis stiklo



31 pieš.

vamzdis su platinos elektrodu, įlydytu į to vamzdžio apatinį galą. Įpylus į tą vamzdį truputį gyvsidabrio ir įkišus į tą gyvsidabrij vario vielą, galima prijungti platinos elektrodą kur reikia. Per šoninį vamzdį C viršutinėje aparato dalyje iš kairės pusės leidžiamas vandenilis. Jis apsupą išsikišusią iš elektrolito platinos dalį ir jo perteklius per elektrolitą ir per skyles aa išseina lauk.

Sujungiamo tokį vandenilio elektrodą su normaliniu kalomelio elektrodu. Gauname galvaninę celę:



Šitoje celėje vyksta reakcija:  $\text{H}_2 + 2\text{Hg}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Hg}_2$ . Vadinasi, vandenilis pakeičia gyvsidabrij, kitaip sakant, vandenilis ionizuojasi, o gyvsidabris deionizuojasi. Matuojame šitos celės elektrovaromąją jėgą temperatūra 25°C (vadinasi, laikydami šitą celę termostate) ir gauname 0,2822 volto. Šitos celės elektrovaromoji jėga  $E = E_{\text{Cal}} - E_{\text{H}_2}$ , iš kur  $E_{\text{H}_2} = E_{\text{Cal}} - E = = 0,5648 - 0,2822 = 0,2826$  volto. Savaimė suprantama, kad kontakto potencialas tarp  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ir KCl turi būti eliminuotas. Taigi, jeigu absoliutinis kalomelio elektrodo potencialas temperatūra 25°C yra 0,5648 volto, tai absoliutinis normalinio vandenilio elektrodo potencialas 0,2826. Šitas vandenilio potencialas pareina nuo vandenilio parcialinio spaudimo, kurio įtaka išreiškiama jau anksčiau išvesta formule  $E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}$ .

Cia  $p_1$  ir  $p_2$  reiškia vandenilio parcialinius spaudimus, kada mes tam pačiam elektrolite turime du vandenilio elektrodus, apsuptus įvairaus spaudimo vandeniliu. Kaip jau 4 § paminėta, prof. V. Čepinskio darbu įrodytas šitos formulės tikrumas vandenilio spaudimams nuo 1 atmosf. iki 0,001 atmosf. Daug sunkiau įrodyti šitos formulės tikrumą spaudimais, aukštesniais kaip 1 atmosf. todėl, kad aparatūra itin kėbli ir brangi celėms su dideliais spaudimais. Bet visgi ir tokie darbai atlikti daugiausia Mac-Innes'o ir kitų, kurie matavo vandenilio elektrodų potencialus vandenilio spaudimams iki 400 atmosferų (Jour. Amer. Chem. Soc., 44, 1021, 1922). Tokie matavimai rodo, kad padidėjus spaudimui 1 m/m. gyvsidabrio, vandenilio potencia-

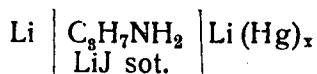
las didėja 0,00001751 volto. Pagal formules apskaitoma 0,00001746 volto.

Sukombinavę, sakysime, normalinį vandenilio elektrodą su Zn, įkištu į  $\text{ZnSO}_4$  tirpalą ir išmatavę tokios kalvaninės kombinacijos elektrovaromąją jėgą, mes ir gausime relatyvų Zn potencialą iš atžvilgio į normalinį vandenilio elektrodą, kurio potencialas laikomas 0. Taigi pridėjus prie išmatuotos taip elektrovaromosios jėgos, kitaip sakant, prie relatyvaus potencialo absoliutinę normalinio vandenilio elektrodo potencialo vertę, gauname absoliutinį elemento potencialą. Pažymėsime šią absoliutinį elemento potencialą ženklu  $E$ , o jo relatyvų potencialą iš atžvilgio į vandenilį ženklu  $E_H$ . Tad  $E = E_H + 0,2826$ . Taip pat  $E = E_{\text{Cal}} + 0,5648$ , jeigu ženklu  $E_{\text{Cal}}$  mes pažymėsime relatyvų elemento potencialą iš atžvilgio į normalinio kalomelio elektrodo potencialą.

Siandien elektrochemijoje priimta visus potencialus išreikšti relatyviais skaičiais iš atžvilgio į normalinį vandenilio elektrodą, kurio potencialas prilyginamas nuliui. Bet laboratorijoje dažniausiai matavimai atliekami su kalomelio elektrodu ir jau tų matavimų vaisiai pataisomi dėl normalinio vandenilio elektrodo, atsimenant, kad skirtumas tarp normalinio kalomelio elektrodo ir normalinio vandenilio elektrodo potencialų yra 0,2822 volto temperatūra  $25^\circ\text{C}$ .

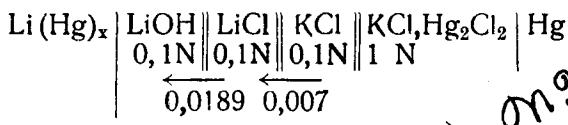
Aprašytas čia metodas metalų potencialui nustatyti netinka šarminiems ir žemės šarminiems metalams, nes jie reaguoja su vandeniu. Vadinasi, vandens tirpale negalima turėti apgręžiamų šarninių arba žemės šarninių metalų elektrodų. Įkišus, sakysime, ličio metalą į jo druskos tirpalą, litis atpalaiduoja vandenilį, o kaip tik atsiranda dujos, mes turime jau neapgręžiamą procesą. Taigi tokiais atvejais elektriškas potencialas nustatomas aplinkiniais keliais. Duodame čia trumpą aprašymą, kaip buvo nustatytas ličio potencialas, nes toksai metodas tinka ir kitų šarminių ir žemės šarminių metalų potencialams nustatyti.

Kadangi litis reaguoja su vandeniu, tai mes imame tokį tirpintuvą, su kuriuo litis nereaguoja, pavyzdžiui, propylaminą. Prisotiname šią propylaminą ličio jodidu, kuris tirpsta propylamine (o litis netirpsta) ir sudarome tokią galvaninę celę:



Cia su elektrolitu iš vienos pusės kontakte metališkas litis, o iš kitos pusės ličio amalgama  $\text{Li(Hg)}_x$ . Vadinas, mes čia turime koncentracijos celę iš atžvilgio į elektrodų skirtumą: iš vienos pusės ličio tirpimo spaudimas didesnis kaip iš antros pusės. Matuojame tokios celės elektrovaromąją jėgą temperatūra  $25^\circ\text{C}$  ir randame 0,9502 volto.

Paskum mes matuojame šitos ličio amalgamos potencialą, sudarydami su normaliniu kalomelio elektrodu tokią celę:



Šitos celės elektrovaromąji jėga 2,3952 volty. Bet mes čia turime 3 kontakto potencialus, iš kurių kontakto potencialą tarp decinormalinio KCl ir normalinio KCl mes ignoruojame, nes dėl vienodo greitumo K ir Cl ionų jis iš tikrųjų yra labai mažas. Kiti du kontakto potencialai tarp decinormalinio LiOH ir decinormalinio LiCl ir tarp decinormalinio LiCl ir decinormalinio KCl veikia priešinga kryptimi (parodyta iešmutėmis), kaip potencialų skirtumas tarp Li amalgamos ir kalomelio elektrodo. Taigi prie išmatuotos elektrovaromosios jėgos reikia pridėti tuos du kontakto potencialus. Jie apskaitomi pagal 4 § duotas formules (Plancko formulė). Vienas iš jų yra 0,0189 volto, o antras 0,007 volto; jų suma 0,0259. Taigi, padarius pataisą dėl skysčių kontakto potencialų, mes gauname šį potencialų skirtumą tarp ličio amalgamos ir kalomelio elektrodo:

$$2,3952 + 0,0259 = 2,4211 \text{ volty.}$$

Mes ieškome normalinį ličio potencialą, o turime ličio amalgamą decinormaliniam LiOH tirpale. Ličio ionų koncentracija tam tirpale 0,074, nes decinormalinio LiOH tirpalo disociacijos laipsnis yra 0,74. Naudodamies Nernsto formule koncentracijos celei  $E = 0,058 \lg 0,074$  apskaitome pataisą potencialų skirtumui pereinant nuo ličio ionų koncentracijos 0,074 į normalinę koncentraciją. Iš formulės ta pataisa išeina — 0,0669. Taigi relatyvus normalinis ličio amalgamos potencialas iš atžvilgio į kalomelio normalinį elektrodą išeina  $2,4211 - 0,0669 = 2,3542$ . Todėl pridėjus skirtumą tarp ličio ir ličio amalgamos potencialų prie 2,3542 volty, gaunama ličio normalinis potencialas,

bet propylamine, prisotintame ličio jodidu. Skirtumas potencialų tarp ličio ir ličio amalgamos propylamine yra 0,9502. Mes matuojame potencialų skirtumą tarp ličio jodido tirpalo propylamine ir tokios pat koncentracijos ličio jodido tirpalo vandeny. Randame: 0,0644 volto ta prasme, kad tirpalas propylamine yra teigiamas iš atžvilgio į tirpalą vandenį. Taigi skirtumas potencialų tarp ličio ir ličio amalgamos vandeny būtų  $0,9502 - 0,0644 = 0,8858$  ir todėl ličio relatyvus normalinis potencialas iš atžvilgio į kalomelio normalinį elektrodą bus:  $2,3542 + 0,8858 = 3,24$  voltų. Šią potencialą reikia imti su ženklu —, nes ličio tirpingumo spaudimas yra didesnis kaip jo jonų osmotinis spaudimas. Kadangi skirtumas tarp normalinio kalomelio elektrodo ir normalinio vandenilio elektrodo yra 0,2822 valto, tai ličio relatyvus normalinis potencialas iš atžvilgio į vandenilį yra  $-3,24 + 0,2822 = -2,9578$  voltų. Šitas metodas pirmą syk buvo pavartotas Lewiso, kuris taip ir nustatė relatyvius normalinius potencialus kai kuriems šarmi- niams ir žemės šarminiams metalams (žiūr. Jour. Amer. Chem. Soc., 35, 340, 1913).

Aprašyti čia metodai potencialams nustatyti netinka metaloidams, sakysime, halogenams ir aplanai anionams, nes, išėmus tik kai kuriuos anionus, sunku anionams turėti apgręžiamus elektrodus. Tiesa, chloras, platinuotos platinos absorbuotas, veikia kaip chloro elektrodas. Taip pat ir anglis, prisotintas chloro arba bromo, aukštomis temperatūromis veikia kaip chloro arba bromo elektrodas. Lygiai platinuota platina, prisotinta deguonio, veikia kaip deguonio elektrodas. Bet visais tais atsitikimais yra didelių abejonių dėl tokių elektrodų grįžtamumo, nes yra pagrindo manyti, kad deguonis reaguoja su platinuota platina, lygiai kaip ir Cl. Taip pat anglis, ypač aukštomis temperatūromis, be abejo, šiek tiek reaguoja su halogenais. Taigi anionų potencialams surasti tenka ieškoti kitų kelių.

Imame stiklo indą, įpiliame į jį 0,1N HCl tirpalo, įkišame du platinos elektrodus ir, sakysime, iš akumulatoriaus leidžiame per tą tirpalą srovę. Mes prijungiame akumuliatorių, sakysime, prie varžos 100 ohmų ir imdami nuo tos varžos atšakas, galime turėti voltažą nuo 0 iki 2 voltų. Mes pridėdame prie mūsų celės, sakysime, 1 milivoltą. Celė prijungta prie atšakos

per jautrų galvanometrą. Galvanometras truputį atsilenks, bet nutraukus srovę grįš į nulinę padėtį. Mes pridėdame prie celės elektrodų 0,01 volto. Galvanometras atsilenks smarkiau, bet nutraukus srovę tas atsilenkimas tuojuo sumažės, vienok galvanometras negrįš į nulinę padėtį. Pridėdame 0,1, 0,2 ir 0,3 volto; galvanometro atsilenkimai darosi vis didesni ir didesni, bet nutraukus srovę galvanometras išsyk smarkiai slenka į nulinės padėties pusę, nors ir nepasiekia tos nulinės padėties. Pasiėkus voltažą apie 1,5 volto, galvanometras atsilenks už vis smarkiau ir nutraukus srovę, jo atsilenkimas kad ir sumažės kiek, bet bus itin žymus ir kurį laiką laikysis. Tuo pačiu laiku ant elektrodų pasirodys dujų burbulai: ant anodo  $\text{Cl}_2$  burbulai, o ant katodo vandenilio burbulai. Pasiėkus tokią padėtį ir didinant voltažą toliau, galvanometro atsilenkimas mažai tesikeis.

Pažiūrėsimė, kame gi čia dalykas. Mes turime du platinos elektrodus decinormaliniame  $\text{HCl}$  tirpale. Elektrolitas itin žymiai disociuotas (iki 92%). Vadinasi, mes turime tam elektrolite laisvus  $\text{H}$  ir  $\text{Cl}$  ionus. Pridėjus išorinį voltažą mes sudarome elektrostatinį lauką ir to lauko poveiky vandenilio ionai tuojuo ima slinkti katodo link, o  $\text{Cl}$  ionai anodo link. Taigi pridėjus kad ir labai silpną voltažą, mes turime srovę kad ir labai silpną ir galvanometras iš syk parodo tą srovę. Tos srovės išdava yra šioks toks elektrolito koncentracijų pasikeitimas katodo ir anodo srityse. Be to  $\text{Pt}$  katodas pritraukia šiek tiek vandenilio ionų, juos neitralizuoja ir adsorbuoja tokiu būdu susidariusį atominį vandenilį. Taip pat  $\text{Pt}$  anodas šiek tiek pritraukia  $\text{Cl}$  ionus, juos neitralizuoja ir adsorbuoja atominį  $\text{Cl}$ . Taigi mes turime iš vienos pusės šiokį tokį koncentracijos pasikeitimą katodo ir anodo srityse ir be to katodas ir anodas jau nebe tyra platina: katodas dabar veikia kaip vandenilio elektrodas labai žemo parcialinio spaudimo, o anodas kaip  $\text{Cl}$  elektrodas irgi žemo parcialinio spaudimo. Jeigu mes nutrauksime elektrolizuojančią srovę ir prijungsime abudu elektrodus prie galvanometro, tai pastebėsime silpną srovę priešinga kryptimi. Taip ir turi būti, nes dabar jau mes turime du skirtingus elektrodus. Šita srovė vadinasi poliarizacijos srovė ir jos priežastys yra, iš vienos pusės, elektrolito koncentracijos pasikeitimas, o iš kitos pusės elektrodų paviršiaus pasikeitimas. Adsorbuoti platinos vandenilis ir  $\text{Cl}$  abudu ionizuojasi ir jungiasi

tarp savęs sudarydami HCl. Todėl tarp abiejų platinos elektrodų, mes dabar turime elektrovaromąją jėgą priešingą išoriai pridėjusiai prie platinos elektrodų. Vadinasi, šita poliarizacijos elektrovaromoji jėga mažina išoriai pridėtą elektrovaromąją jėgą ir

Ohmo dėsnį dabar reikia išreikšti taip:  $i = \frac{E - e}{R}$  (čia E yra

išoriniai pridėta elektrovaromoji jėga, o e yra poliarizacijos elektrovaromoji jėga). Kol išoriai pridėta elektrovaromoji jėga maža, ir poliarizacijos jėga labai maža, ir todėl pridėjus išoriai mažą elektrovaromąją jėgą galvanometras tik krūptelės ir grįš į savo pirminę padėtį. Didinant išorinę elektrovaromąją jėgą galvanometras iš syk atsilenks vis smarkiau ir smarkiau, bet dėl poliarizacijos tas atsilenkimas mažės, negrįžtant vienok galvanometru į nulinę padėtį. Išjungus išoriai pridėtą elektrovaromąją jėgą ir prijungus platinos elektrodus prie galvanometro su pagalba komutatoriaus, galvanometras irgi atsilenks tik priešinga kryptimi ir juo smarkiau, juo didesnė buvo pridėta išorė elektrovaromoji jėga, nes Pt elektrodai adsorbuos vandenilio ir Cl juo daugiau, juo didesnė ta išorė elektrovaromoji jėga. Vadinasi, sudarytos tokiu būdu poliarizacijos celės arba antrinės celės talpumas bus didesnis ir ji ilgiau veiks. Reikia vienok pasakyti, kad šita poliarizacijos srovė greitai sumažės beveik iki nulio, nes sulygtinti nedideli vandenilio ir Cl ionų adsorbuoti kiekiai bus greitai išsemti. Šita srovė vadinasi likučių srove. Bet, didindami išoriai pridėtą elektrovaromąją jėgą mes galop prisotinsime paviršutinius platinos elektrodų sluoksnius vandeniliu ir Cl, kurių atomai jungdamiesi tarp savęs duos molekules, ir toms molekulėms bus dabar progos sudaryti burbulus. Tokių burbulų pavidalų vandenilio ir chloro perteklius atsipalaiduos. Tada mes turėsime beveik nuolatinį galvanometro atsilenkimą išoriai pridėtos elektrovaromosios jėgos įtakoje ir didindami šią jėgą gausime vis daugiau ir daugiau dujiško vandenilio ir Cl. Bet kadangi Pt elektrodai bus jau prisotinti Cl ir vandeniliu, tai priešingai atkreipta poliarizacijos elektrovaromoji jėga nebesikeis. Išjungę išorinę elektrovaromąją jėgą ir prijungę prisotintus Pt elektrodus prie galvanometro, mes irgi gausime žymų galvanometro atsilenkimą, kuris atitiks poliarizacijos elektrovaromąją jėgą. Bet kadangi ir čia vykstant ionizacijos procesui ir reakcijai tarp vandenilio ir

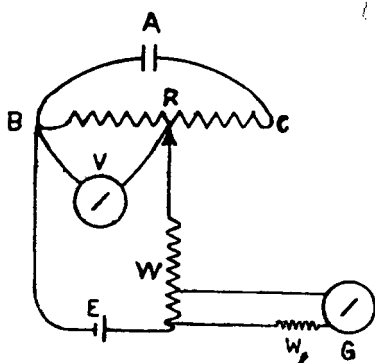
Cl ionų, vandenilis ir Cl bus galų gale išsemti, tai ir ta poliarizacijos elektrovaromoji jėga mažės ir ilgainiui galvanometras grįš į nulinę padėtį.

Ta išoriai pridėta elektrovaromoji jėga, kuria pasirodo dujiškas vandenilis ir Cl ir kuri duoda žymiai smarkesnę atsilenkimą kaip atsilenkimai, atitinką mažesnius voltažus, vadinasi HCl skylimo voltažu arba skylimo potencialu. Pasiekus tokį voltažą ir labai mažai jį peržengus, mes turėsime nepertraukiamą  $H_2$  ir  $Cl_2$  atspalaidavimą, vadinasi, elektrolitinis procesas eis dabar sklandžiai.

Iš to, kas čia pasakyta, aišku, kad tas skylimo voltažas arba skylimo potencialas yra lygus poliarizacijos elektrovaromajai jėgai arba susijungimo vandenilio ir Cl elektrovaromajai jėgai paimtai su priešingu ženklu. Taigi galima būtų šitą skylimo voltažą nustatyti didinant išoriai pridėtą elektrovaromąją jėgą tol, kol pasirodys dujos. Dujoms pasirodžius potencialų skirtumą tarp elektrodų išmatuoti voltmetru arba galvanometru (savaimė suprantama, išjungus išoriai pridėtą elektrovaromąją jėgą ir prijungus elektrodus prie precizijos voltmetro arba galvanometro). Bet kadangi išjungus išorę elektrovaromąją jėgą dėl nykimo H ir Cl iš elektrodų, ta poliarizacijos elektrovaromoji jėga mažėja, tai toksai metodas duoda netikslūs rezultatus. Galima sudaryti tinklą su pagalba kamertono ir tą kamertoną palaikyti virpėjimo būklėje su pagalba elektromagneto. Toksai komertonas turi prijungtas prie savo šakų adatėles, o po tų adatėlių dubenėlius su gyvsidabriu, taip kad tolinantis kamertono šakoms viena nuo antros, vienos šakos adata įeina į gyvsidabrį, o antros šakos adata išsitraukia iš gyvsidabrio, o artinantis kamertono šakoms viena prie antros — priešingai. Galima šitą kamertoną ir jo gyvsidabrio dubenėlius sujungti su elektrolizuojančia elektrovaromąja jėga ir su poliarizacijos cele arba elektrolitine cele ir su galvanometru, taip kad per trumpą sekundės dalį celė bus poliarizuojama, o per sekančią trumpą sekundės dalį ta celė bus atskirta nuo elektrolizuojančios elektrovaromosios jėgos ir bus sujungta su galvanometru. Tokiomis sąlygomis mes turėsime nuolatinį galvanometro atsilenkimą, kuris tiksliai atitiks poliarizacijos elektrovaromąją jėgą.



Bet manipuluoti su aprašytu čia aparatu itin kėblus dalykas, nes dažnai kamertonas ima blogai veikti ir tenka jį taisyti (derinti jo adatas su gyvsidabriu dubenėliuose). Todel elektrochemijos laboratorijose atliekant net ir tikslius matavimus vartojamas kitas paprastesnis metodas skilimo potencialams surasti. Tas metodas remiasi tuom, kad didinant išorinį volтажą, galvanometro atsilenkimai labai pamaži auga ir staiga didėja pasiekus skilimą, t. y. atsipalaidavimą ionų ant elektrodų.

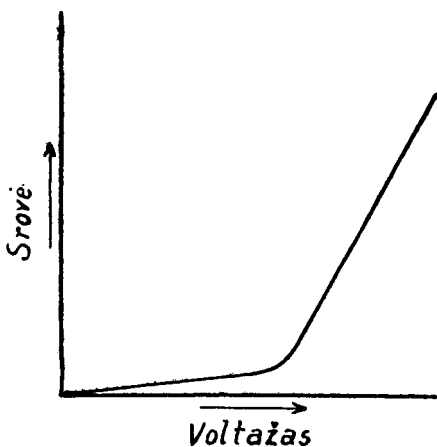


32 pieš.

32 piešinys schematiškai atvaizduoja šitą metodą. Mes čia turime pakankamai didelę varžą BC, uždaryta akumuliatoriumi arba net ir akumuliatorių batareja. Elektrolytinės celės\*) vienas platinos elektrodas prijungtas prie B, o antras per varžą W šliaužiamo kontakto pagelba gali būti prijungtas prie bet kurio taško R varžos BC. Tokiu būdu mes prie celės elektrodų galime pridėti volтажą nuo 0 iki 2 voltų, jeigu mes turime 1 akumuliatorių ir nuo 0 iki 4 voltų, jeigu turime 2 akumuliatorių ir t. t. Pridėtą prie celės išorinį volтажą mes matuojame precizijos voltmetru V, kuris lygiagrečiai su cele prijungtas prie varžos atšakos BR. Mes nuosakiai didiname volтажą ir kiekvienam pridėtam voltažui atskaitome galvanometro atsilenkimą (šitam galvanometro atsilenkimui bus proporcinga srovė, kuri eina per celę). Žinoma, galvanometrą galimą įjungti tarp varžos W ir celės, bet dažnai vartojant jautrų galvanometrą srovė bus toki didelė, kad galvanometras išlėks iš skalės ir negalima bus atskaityti galvanometro atsilenkimo. Todel už vis geriau leisti per galvanometrą ne visą srovę, kuri eina per celę, o tik mažą jos dalį. Taigi imama atšaka nuo varžos W ir nuo šitos atšakos leidžiama srovė per galvanometrą. Į galvanometro tinklą galima dar įjungti varžą W,

\*) Paprastai anodu imama platinos viela, o katodu platinuota platinos plokštelė.

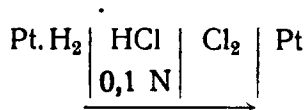
kad, reikalui esant, galima būtų sumažinti arba padidinti srovę per galvanometrą. Savaimi aišku, kad srovė per galvanometrą bus proporcinga srovei, kuri eina per celę. Taigi mes prijungiam prie celės, sakysime, 0,1 volto. Galvanometras atsilenks, grįš į nulinę padėtį, gal pasieks 0, gal nepasieks. Kada galvanometro judėjimas sustos, mes atskaitom jo padėtį (atsilenkimą). Pridedame voltažus 0,2. 0,3, 0,4 .... 1 voltas, 1,1 ir t. t. ir kiekvienam pridėtam voltažui atskaitome galvanometro atsilenkimą. Elgiamasi taip, kol galvanometro atsilenkimas nepasidarys iš syk žymiai didesnis arba kol galvanometras neišlėks iš škālės. Dabar mes abscisėmis atidedame pridėtus voltažus, o ordinatėmis tiems voltažams atitinkančius atsilenkimus ir gauname kreivę, kurią atvaizduoja 33 piešinys. Mes matome, kad iš pradžios galvanometro atsilenkimai, kitaip sakant, srovė per celę, pamaži auga su pridėtu voltažu. Bet pasiekus tam tikrą voltažą galvanometro atsilenkimas tiek žymiai didėja, kad kreivėje gaunasi įlūžimas. Voltažas, kuris atitinka šitą įlūžimą ir yra elektrolito skilimo voltažas arba skilimo potencialas. Šitas metodas patogus ir pakankamai tikslus ir juo dažniausiai nustatomi įvairių elektrolitų skilimo potencialai, o iš tų skilimo potencialų apskaitomi anionų išlydžio potencialai, žinant kationų išlydžio potencialus.



33 pieš.

Paaškinsime pavyzdžiu. Tegu mūsų celė užpildyta 0,1 N HCl tirpalu (32 pieš.). Ieškodami tokios koncentracijos HCl skilimo potencialą, mes gauname kreivę, kaip 33 pieš. Šitos kreivės įlūžimas kaip tik atitinka voltažą 1,485 voltų temperatūra 25°C. Vadinasi, 0,1 N HCl skilimo potencialas yra 1,485 voltų. Bet tasai skilimo potencialas yra ne kas kita, kaip paimta su priešingu ženklu dujiškos galvaninės celės elektrovaromoji jėga su tuo pačiu elektrolitu, bet su platinos elektrodais,

iš kurių vienas apsuptas  $\text{Cl}_2$ , o antras vandeniliu 1 atmosferos spaudimo:



Šitos celės elektrovaromoji jėga  $E = 1,485 = E_0^{\text{Cl}} - 0,059 \lg C_{\text{Cl}} - (E_0^{\text{H}} + 0,059 \lg C_{\text{H}}) = E_0^{\text{Cl}} - 0,059 \lg C_{\text{Cl}} \cdot C_{\text{H}}$ .

Mes jau priimtu būdu išreiškiame šitos celės elektrovaromąją jėgą, imdami potencialų skirtumus tarp teigiamo  $\text{Cl}_2$  elektrodo ir neigiamo  $\text{H}_2$  elektrodo ir atsimindami, kad normalinio  $\text{H}_2$  elektrodo potencialas  $E_0^{\text{H}} = 0$ .  $C_{\text{Cl}}$  ir  $C_{\text{H}}$  yra  $\text{Cl}'$  ir  $\text{H}^+$  ionų koncentracijos. Bet tos koncentracijos binariniam elektrolitui yra lygios ir todėl sandauga

$$C_{\text{Cl}} \cdot C_{\text{H}} = C^2_{\text{H}}.$$

Taigi mes dabar turime tokią lygtį:

$$1,485 = E_0^{\text{Cl}} - 0,059 \lg C^2_{\text{H}} = E_0^{\text{Cl}} - 0,118 \lg C_{\text{H}},$$

iš kur seka:

$$E_0^{\text{Cl}} = 1,485 + 0,118 \lg C_{\text{H}} = 1,485 + 0,118 \lg 0,092 = 1,485 - 0,123 = 1,362 \text{ voltų}.$$

$E_0^{\text{Cl}}$  yra normalinio chloro potencialo ženklas. Vadinas, iš  $\text{HCl}$  skilimo potencialo mes surandame, kad tasai normalinis  $\text{Cl}_2$  potencialas yra 1,362 voltų su + ženklu, nes ionizuojantis  $\text{Cl}_2$  elektrodas užsitaiso teigiamai, o elektrolitas neigiamai. Šitas dydis yra relatyvus iš atžvilgio į  $E_0^{\text{H}} = 0$ . Absoliutinis  $\text{Cl}_2$  normalinis potencialas bus  $1,362 + 0,283 = 1,645$ . Bet mes šitais absoliutiniais potencialais nesinaudosime, o operuosime tik relatyviais.

Pasinaudosime šia proga, kad parodyti potencialo vertės skirtumą, jeigu vieton ionų koncentracijos paimti ionų aktingumai. Veikiančiųjų masių dėsnis termodinaminiai išvestas dujiškomis sistemoms, todėl aktingas masės galima prilyginti reaguojančių medžiagų koncentracijoms tik tol, kol tos koncentracijos nedidelės. (Ir Nernsto formulė tiksliai galioja tik labai praskiestiems tirpalams; stipresniems tirpalams toje formulėje ionines koncentracijas reikia pakeisti ionų aktingumais (žiūr. apie aktingumą prof. V. Čepinskio Cheminė pusiausvi-

ra, puslap. 263—360). Apskaitydami  $\text{Cl}_2$  normalinį potencialą, mes vieton aktingumo paėmėm vandenilio ionų koncentraciją. 0,1 N HCl disociacijos laipsnis yra 0,92 ir todėl  $\text{H}^+$  ir  $\text{Cl}^-$  ionų koncentracijos yra 0,092. Pakeisdami  $\text{H}^+$  ir  $\text{Cl}^-$  ionų koncentracijas jų aktingumais, mes vandenilio ir chloro celės elektrovaramajai jėgai turėsime tokią lygtį:

$$E = E_0^{\text{Cl}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}} - E_0^{\text{H}} - 0,059 \lg a_{\text{H}} = E_0^{\text{Cl}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}} a_{\text{H}}$$

Cia  $E_0^{\text{Cl}}$  reiškia irgi normalinį  $\text{Cl}_2$  potencialą, bet dabar tas normalinis potencialas apibrėžiamas kaipo elemento potencialas tokiam tirpale, kuriame jo ionų aktingumas yra 1. Aplamai, ypač dėl silpnesnių tirpalų, šitas termodinaminis normalinio potencialo apibrėžimas duoda skaičius, kurie mažai tesiskiria nuo normalinių potencialų, atitinkančių normalinėms ionų koncentracijoms. Bet kai kada tarp išreikštų aktingumais ir koncentracijomis potencialų pasireiškia itin didelis skirtumas.

Binariniam elektrolitui veikiančių masių dėsnis termodinaminiai išreiškiamas taip:

$$\frac{a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HCl}}} = 1, \quad \text{arba} \quad \frac{a_- \cdot a_+}{a} = 1,$$

iš kur  $a_+ \cdot a_- = a$ , arba  $a_{\pm}^2 = a$ , jeigu mes, negalėdami nustatyti atskirų ionų aktingumus, vartosime geometriškai vidutinius dydžius. Aišku, toks geometriškai vidutinis ionų aktingumas yra lygus kvadratinei šakniai iš elektrolito aktingumo ( $a_{\pm} = a^{1/2}$ ) jeigu mes turime reikalo su binariniais elektrolitais. Taigi HCl celės elektrovaramoji jėga dabar bus išreikšta taip:

$$E = 1,485 = E_0^{\text{Cl}} - 0,059 \lg a_{\pm}^2 = E_0^{\text{Cl}} - 0,118 \lg a_{\pm},$$

$$\text{Iš kur seka: } E_0^{\text{Cl}} = 1,485 + 0,118 \lg a_{\pm}.$$

Bet geometriškai vidutinis ionų aktingumas 0,1 M HCl tirpalo yra 0,0814 (reikia dar turėti galvoj, kad yra šioks toks skirtumas tarp 0,1 N ir 0,1 M HCl tirpalų: pirmuoju atveju mes turime 1 gr. molį HCl litre vandens, sakysime temperatūra 25°C, o antruoju atveju turime gr. molį HCl 1000 gr. vandens; bet čionai mes šitą skirtumą ignoruojame). Taigi normalinis  $\text{Cl}_2$  potencialas chemiško aktingumo teorijos žvilgsniu bus:

$$E_0^{\text{Cl}} = 1,485 - 0,129 = +1,356.$$

Vadinasi, net ir decinormaliniam tirpalui skirtumas tarp aktingumais ir koncentracijomis išreikštų potencialų sudaro jau 6 milivoltus. Todėl, turint reikalo su stipresniais tirpalais, tenka operuoti ne koncentracijomis, o aktingumais ir ne disociacijos laipsniais, gautais iš laidumo matavimų, o termodinaminiais aktingumo koeficientais, atsimenant, kad aktingumas  $a_{\pm} = m \cdot \alpha_{\pm}$ . Čia  $\alpha_{\pm}$  yra geometriškai vidutinis ionų aktingumo koeficientas binariniais elektrolitams, o  $m$  elektrolito molinė koncentracija.

Nurodytu čia metodu galima nustatyti normalinius potencialus ir kitiems anionams.)

Skylimo potencialas pareina nuo koncentracijos/ Išeidami iš normalinio skylimo potencialo mes apskaitome tą dydį kitoms koncentracijoms pagal Nernsto formulę, ignoruodami skirtumą tarp ionų aktingumo ir ionų koncentracijos ir vartodami šitą paskutinį dydį. Aplamai, sakysime, HCl skylimo potencialas išreiškiamas formule:

$$E_{sk} = E_0^{Cl} - 0,059 \lg C_{Cl} C_H = E_0^{Cl} - 0,059 \lg C^2_{Cl} = \\ = E_0^{Cl} - 0,059 \cdot 2 \lg C_{Cl}, \text{ nes } Cl \text{ ir } H \text{ ionų koncentracijos lygios.}$$

HCl skylimo potencialas esant  $C_{Cl} = C_H = 1$  ir apskaitant jį iš  $Cl^-$  ir  $H^+$  aktingumų yra 1,356 voltų  $= E_0^{Cl}$ . Taigi, sakysime, normalinio HCl tirpalo (t. y. tokio tirpalo, kur mes turime 1 gr. molį HCl litre) skylimo potencialas bus:

$$E_{sk} = 1,356 - 0,118 \lg 0,845 = 1,365 \text{ voltų.}$$

Cia 0,845 yra disociacijos laipsnis normalinio HCl tirpalo. Tokiu pat būdu mes apskaitome HCl skylimo potencialus 0,1 N ir 0,01 N tirpalams, atsižvelgdami į tai, kad pirmojo tirpalo disociacijos laipsnis yra 0,92 ir ionų koncentracija 0,092, o antrojo tirpalo disociacijos laipsnis 0,97 ir ionų koncentracija 0,0097. Taigi mes ir gauname šiuos skylimo potencialus HCl tirpalams:

1,356 norm. skylimo potenc. ( $C_{Cl} = C_H = 1$ )

1,365 1 N tirpalas ( $C_{Cl} = C_H = 0,845$ )

1,485 0,1 N „ ( $C_{Cl} = C_H = 0,092$ )

1,594 0,01 N „ ( $C_{Cl} = C_H = 0,0097$ )

Vadinasi, didėjant HCl tirpalo praskiedimui, didėja ir skylimo potencialas. )

Duoti čia dydžiai galioja temperatūrai 25°C. Aplamai, jeigu temperatūra nenurodyta, reikia suprasti, kad matavimai atlikti temperatūra 25°C. Taip pat, jeigu nebus pabrėžta, kad apskaitymai atlikti pasirėmus aktingumo dydžiais, tai reiškia, kad apskaitant vieton aktingumo pavartotos ioninės koncentracijos. Dalykas tas, kad aktingumo koeficientai toli gražu ne visiems tirpalams ir ne visiems jonams nustatyti ir todėl tenka naudotis mažiau tiksliais rezultatais, vartojant apskaitymuose vieton aktingumo ionines koncentracijas.

(Kaip jau pasakyta, HCl skylimo potencialas yra dujiškos celės  $\text{Pt.H}_2 | \text{HCl} | \text{Cl}_2\text{Pt}$ , elektrovaromoji jėga paimta su priešingu ženklu, o ta elektrovaromoji jėga yra ne kas kita, kaip algebrinė ionizacijos potencialų  $\text{H}_2$  ir  $\text{Cl}_2$  suma (šitą algebrinę sumą mes gauname imdami skirtumą tarp teigiamo elektrodo potencialo ir neigiamo elektrodo potencialo, šiuo atveju tarp  $\text{Cl}_2$  elektrodo potencialo ir  $\text{H}_2$  elektrodo potencialo). Todėl į HCl skylimo potencialą tenka žiūrėti kaip į algebrinę sumą išlydžio potencialų arba ionizacijos potencialų  $\text{Cl}_2$  ir  $\text{H}_2$  su priešingu ženklu. Bet HCl tirpale mes turime H kationus ir dviejų rūšių anionus, būtent:  $\text{Cl}^-$  ir  $\text{OH}^-$ .) Taigi HCl skylimo kreivė (33 piešinys) privalėtų turėti du ilūžimus, iš kurių vienas atitinka  $\text{Cl}^-$  ionų išlydį, o antras hidroksilo ionų išlydį. Taip ištikrųjų ir yra; jeigu pakankamai padidinti pridėtą prie celės išoriai voltažą, būtent, pasiekus voltažą apie 1,66, kreivė reiškia antrą ilūžimą, kuris ir atitinka skylimo potencialui nebe HCl, bet  $\text{H}_2\text{O}$ . Šitą skylimo potencialą mes galime apskaityti, apskaitydami elektrovaromąją jėgą dujiškos celės  $\text{Pt.H}_2 | \text{HCl.nH}_2\text{O} | \text{O}_2\text{Pt}$ . Šitos celės elektrovaromoji jėga

$$0,01 \text{ N}$$

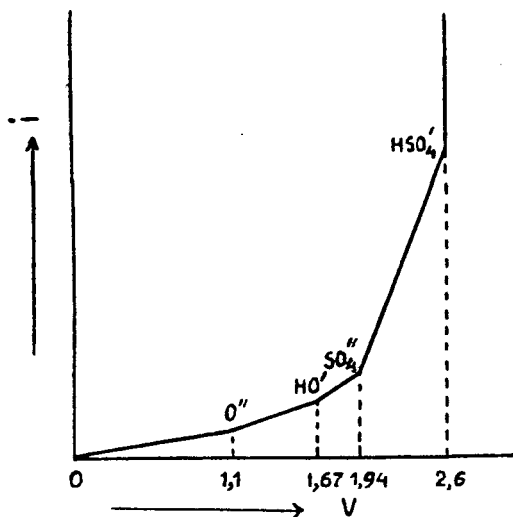
(
$$E = E_0^{\text{OH}^-} - 0,059 \lg C_{\text{OH}} - E_0^{\text{H}^+} - 0,059 \lg C_{\text{H}} = E_0^{\text{H}^+} - 0,059 \lg C_{\text{OH}} \cdot C_{\text{H}},$$
 nes  $E_0^{\text{H}^+}$ , kaip normalinis  $\text{H}_2$  potencialas yra lygus nuliui, o  $E_0^{\text{OH}^-}$  reiškia normalinį hidroksilo ionų potencialą, kitaip sakant potencialą, kuris atitinka reakciją  $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + e^*$ ) esant  $C_{\text{OH}} = 1$ . Tokiomis sąlygomis normalinis hidroksilo ionų potencialas  $E_0^{\text{OH}^-} = + 0,828$  (relatyvus iš atžvilgio į normalinį vandenilio elektrodą). Taigi mūsų celės elektrovaromoji jėga bus:

\*) Čia ir kitur  $e$  reiškia elektroną.

$$0,828 - 0,059 \lg 10^{-14} = 0,828 + 0,826 = 1,654 \text{ voltų.}$$

Šioje celėje teigiamas elektrodas yra deguonio elektrodas, o sandauga  $C_{OH} \cdot C_H$  yra vandens ionizacijos konstanta, kuri apskritai yra lygi  $10^{-14}$ . Taigi elektrolizuodami HCl arba kitų chloridų tirpalus, mes gauname ant anodo  $Cl_2$  ir pasiekus tam tikrą išlydžio potencialą gauname ant anodo ir deguonį. Jeigu mes turime pakankamai stiprius chloridų tirpalus, tai vartojant net ir aukštus srovės tankumus deguonio priemaišų ant anodo bus maža. Bet elektrolizuodami silpesnius tirpalus mes gausime  $Cl_2$  ir deguonio mišinį, kuriame deguonio gali būti daugiau kaip  $Cl_2$ .

Užsiimsime dar sieros rūkšties tirpalų skylimo potencialais. Paimsime  $H_2SO_4$  1 M tirpalą. Kaip jau mes matėme, tokio tirpalo disociacijos laipsnis bus  $\frac{1}{2}$  ir todėl vandenilio potencialas tokiam tirpalui bus 0 \*). Atlikę matavimus, kaip aprašyta dėl HCl tirpalo, ir išreiškę juos grafiškai, mes gausime kreivę, kurią atvaizduoja 34 piešinys. Mes čia turime keturius kreivės



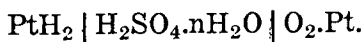
34 pieš.

įlūžimus, kurie atitinka iš eilės voltažus 1,1, 1,67, 1,94 ir 2,60. Vadinasi, sieros rūkšties tirpalas turi keturius skylimo potencialus. Šitame tirpale mes turime tik vandenilio kationus ir keturių rūšių anionus, būtent:  $O$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ . Taigi aišku, kad šitie keturi kreivės įlūžimai atitinka keturių skirtingų anionų išlydžio potencialus. Kad išspręsti klausimą, kuriems io-

nams atitinka šitie potencialai, atkreipsime dėmesio į šiuos faktus. Mes įkišame, sakysime, į silpną sieros rūkšties tirpalą platinos plokštelę ir platinos vielą su aštriu galu ir sujun-

\*) Su sąlyga, kad H — elektrodo reakcija apgrėžiama.

giame šitą celę 32 pieš. schemoje taip, kad platinos plokštelė būtų anodu, o viela katodu. Nuosekliai didindami voltažą pastebime, kad pasiekus 1,11 voltų, ant aštraus platinos galo tirpale pasirodo burbuliukai. Mes įsitikiname, kad tie burbuliukai yra vandenilio burbuliukai. Mes iš naujo atliekame tą patį bandymą sujungus vienok celę schemoje 32 pieš. taip, kad platinos viela būtų anodas, o platinos plokštelė katodas. Dabar mums reikės padidinti voltažą iki 1,65—1,67 voltų, kad pasirodytų ant vielos galo burbuliukai. Nesunku bus įrodyti, kad tie burbuliukai yra deguonio burbuliukai. Taigi ir vienu ir kitu atveju mes turime vandens skylimą ir to vandens skylimo produktai ir vienu ir kitu atveju yra tie patys, būtent, vandenilis ir deguonis. Deguonis gali susidaryti išlydinus ant anodo  $O^=$  ionus, kurių mūsų tirpale yra labai maža, arba išlydinus  $HO^-(2HO=H_2O+O)$ , kurių irgi yra labai maža, bet visgi žymiai daugiau kaip deguonio ionų. Kada platinos plokštelė anodas, o viela katodas, tai ant plokštelės išsilydina deguonio ionai, bet jų labai maža, todėl ir susidariusio dujiško deguonio labai maža ir jis visas absorbuojamas platinuotos plokštelės. Ant platinos vielos (aštrus galas reiškia labai didelį srovės tankumą) pasirodo vandenilis, taip kad šituo atveju mes turime vandenilio ionų išlydį ant vielos ir deguonio anionų ant plokštelės. Skylimo potencialas bus suma šitų dviejų išlydžio potencialų. Mes galime šitą skylimo potencialą išmatuoti, matuodami elektrovaromąją jėgą celės:



Tai yra jau ne kartą mūsų minėta dujiška celė, kurioje vyksta reakcija:  $H_2+O=H_2O$ . Pirmutinis tokios celės elektrovaromąją jėgą matavo Smale ir gavo 1,08 voltų nepriklausomai nuo sieros rūkšties tirpalo koncentracijos. Žymiai vėliau tos pačios celės elektrovaromąją jėgą matavo V. Cepinskis ir gavo 1,12 voltų temperatūra 25°C (žiūr. jau paminėtą V. Cepinskio straipsnį „Einige Messungen an Gasketten“). Cepinskis vartojo savo matavimams normalinį  $H_2SO_4$  tirpalą ir indą, kurį atvaizduoja 22 pieš. Vėliau panašius matavimus atliko Bose ir Wilsmore ir gavo tą pačią temperatūra 25°C nuo 1,12 iki 1,15 voltų. Matuojant šitos rūšies celes, reikia skaitytis su tuom, kad vandenilio potencialas nusistato per



pusę valandos, apsupus Pt vandeniliu, tuo tarpu kaip deguonio potencialas nusistato per dvi savaiti. Taip, Cepinskis pradėjo savo matavimus liepos 4 d. ir gavo elektrovaromajai jėgai skaičių 1,02998, liepos 16 d. tai pačiai celei gauta 1,1201, liepos 17 d. — 1,1198 ir liepos 18 d. 1,1202 voltų.

Taigi išeina, kad 34 piešinio kreivės pirmas įlūžimas atitinka deguonio ir vandenilio ionų išlydį. Kadangi šiandien normalinis deguonio potencialas nustatytas, tai mes galime ir apskaityti šitos dujiškos celės elektrovaromąją jėgą, būtent:

$E = E_0^{\text{OH}} - 0,059 \lg C_{\text{OH}} - E_0^{\text{H}} = E_0^{\text{OH}} - 0,059 \lg C_{\text{OH}}$ ,  
nes mes turime tokį sieros rūkšties tirpalą, kuriame  $\text{H}^+$  koncentracija yra vienetas ir todėl  $E_0^{\text{H}} = 0$ . Bet jeigu  $C_{\text{H}} = 1$ , tai  $C_{\text{OH}}$  mūsų sieros rūkšties tirpale bus  $10^{-14}$ , nes  $C_{\text{H}} \cdot C_{\text{OH}} = 10^{-14}$  (vandens disociacijos konstantą). Kadangi elektrodo Pt  $\text{O}_2|\text{OH}^-$  normalinis potencialas iš atžvilgio į vandenilio elektrodą yra  $+0,3976$  (šitas potencialas atitinka reakciją  $\frac{1}{4}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + e = \text{OH}^-$ ), tai celės elektrovaromąją jėgą apskaitant išeina:

$E = +0,3976 - 0,059 \lg 10^{-14} = +0,3976 + 0,826 = 1,224$  voltų.  
Taigi apskaitymas duoda žymiai daugiau kaip tiesioginis matavimas. Šiandien mes neturime tokių matavimų, kurie atitiktų šitą teorinį skaičių. Teorijos ir praktikos nesutapimą reikia aiškinti tuom, kad visgi tarp deguonio ir platinos vyksta reakcija (susidaro koks tai platinos oksidas) ir tai numuša išlydžio potencialą. Kitaip sakant platinos-deguonio elektrodas nėra pakankamai apgręžiamas elektrodas. Bet ar šiaip ar taip, aišku, kad pirmas 34 pieš. kreivės įlūžimas yra deguonio išlydžio potencialas ant anodo, kada  $C^{\text{H}} = 1$ . Iš čia seka, kad deguonio išlydžio potencialas bus 0,3976, kada  $C_{\text{OH}} = 1$ .

Kai dėl antrojo 34 pieš. kreivės įlūžimo, tai aišku, kad jis atitinka hidroksilo ionų išlydžio potencialą, kada  $C_{\text{H}} = 1$ . Tasai išlydžio, potencialas yra lygus elektrovaromajai jėgai

$E_0^{\text{OH}} - 0,059 \lg C_{\text{OH}} - E_0^{\text{H}} = E_0^{\text{OH}} - 0,059 \lg C_{\text{OH}}$ ,  
nes  $E_0^{\text{H}} = 0$  dėl 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalo. Kadangi tokiame tirpale  $C_{\text{OH}} = 10^{-14}$ , kaip jau anksčiau pasakyta, ir kadangi normalinis hidroksilo ionų išlydžio potencialas yra  $+0,828$ , tai hidroksilo ionų išlydžio potencialas iš atžvilgio į vandenilį 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalui yra

$$0,828 + 0,826 = 1,654 \text{ voltų.}$$

Vadinasi, čia bus skyliimo potencialas vandens, kuris atitinka hidroksilo ionų išlydį ant anodo. Kadangi hidroksilo ionų mūsų tirpale maža, bet visgi žymiai daugiau kaip deguonio ionų, tai suprantama, kad sujungus platinos plokštelę su neigiamu akumulatoriaus polių, o platinos vielą su teigiamu, ant platinos vielos galo pasirodys deguonio burbuliukai. Bet sieros rūkšties elektrolizės, pasiekus net ir potencialą 1,65 voltų, labai silpnas, todėl kad hidroksilo ionų koncentracija tokiam tirpale yra  $10^{-14}$ , t. y. labai maža. Tie hidroksilo ionai arti nuo elektrodo labai greitai išsemiami.

Atkreipsime čia dėmesį į tai, kad išlydinant hidroksilo ionus, mes gauname tą patį potencialą ar mes pavartosime sieros rūkšties molinį tirpalą arba HCl centimolinį tirpalą, ar tyrą vandenį. Suprantama, nes visais tais atvejais galioja santykis  $C_H \cdot C_{OH} = \text{konstant}$ . Vadinasi, jeigu rūkšties tirpale padidės ar sumažės vandenilio ionų koncentracija, tai atitinkamai sumažės ar padidės hidroksilo ionų koncentracija. Vadinasi, padidėjus vandenilio išlydžio potencialui, atitinkamai sumažės hidroksilo ionų išlydžio potencialas arba atbulai, ir skyliimo potencialas kaip išlydžio potencialų suma nepasikeis. Tas pats galioja ir šarmų tirpalams ir druskų tirpalams, nes ir šiais atvejais  $C_H \cdot C_{OH} = \text{konstant}$ . Vadinasi, ar mes turėsime silpną ar stiprų rūkščių, šarmų ir druskų tirpalą, jeigu tik tie elektrolitai priklauso prie stipriųjų, tai elektrolizuodami voltažu aukštesniu kaip 1,65 gausime vandenilį ir deguonį kaipo elektrolizės produktus, išėmus, žinoma, tik tokias druskas, kurių kationų išlydžių potencialai yra mažesni kaip vandenilio ionų išlydžio potencialas.

Grįžtame vėl prie 1 M  $H_2SO_4$  tirpalo. Ant kreivės mes turime trečią įlūžimo tašką, kuris atitinka voltažą 1,94. Tai yra  $SO_4''$  anionų išlydžio potencialas iš atžvilgio į normalinį vandenilio potencialą. Taigi pagal Nernsto formulę  $E^{SO_4} = E_0^{SO_4} - 0,029 \lg C_{SO_4}$  mes apskaitome normalinį  $SO_4''$  ionų išlydžio potencialą ir gauname:  $E_0^{SO_4} = E^{SO_4} + 0,029 \lg C^{SO_4} = 1,94 + 0,029 \lg 0,5$  (nes 1 M  $H_2SO_4$  tirpale koncentracija  $SO_4''$  ionų yra 0,5)  $= 1,94 - 0,0087 = 1,9313$  voltų. Pasiekus šiek tiek di-

desnį voltažą kaip 1,93, sieros rūkšties tirpalo elektrolizė eina labai sparčiai, bet vis tiek ant katodo išsiskiria dujiškas vandenilis, o ant anodo dujiškas deguonis. Dalykas tas, kad išlydyti ant anodo  $\text{SO}_4''$  anionai nepastovūs ir tuojau skyla į pastovesnius padarus pagal reakciją  $\text{SO}_4 = \text{SO}_3 + \text{O}$  ir  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ . Vadinasi, elektrolizuojant sieros rūkšties tirpalą aikvojamasis vanduo, o rūkšties koncentracija didėja. Pasiiekus voltažą 1,93—1,94 elektrolizė eina sparčiai, dujos veržiasi gausiai, todėl kad mes dabar turime pakankamai ir  $\text{H}'$  ir  $\text{SO}_4''$  tirpale.

34 piešinio kreivė turi dar vieną įlūžimą, kuris atitinka maždaug 2,60 voltų. Tai yra  $\text{HSO}_4'$  anionų išlydžio potencialas. Tokių anionų mūsų paimtame 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale labai maža ir todėl reikalingas aukštas potencialas jiems išlydyti. Šių anionų sieros rūkšties tirpale būna juo daugiau, juo stipresnis tas tirpalas ir juo žemesnė temperatūra. Išlydyti ant anodo anionai  $\text{HSO}_4'$  nepastovūs ir tuojau jungiasi tarp savęs, sudarydami hypersieros rūkštį  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Tos rūkšties druskos vadinasi persulfatais, pavyzdžiui  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Taigi elektrolitinei persulfatų gamybai reikalinga koncentruoti sulfatų tirpalai (sotūs) ir žema temperatūra. Vandenilio peroksido ir kai kurių sprogstamų medžiagų, reikalingų pyrotechnikai, gamyba remiasi persulfatais.

Mes jau žinome, kad akumulatoriaus voltažas pasikelia iki 2,5—2,7 voltų baigiantis akumulatoriaus užkrovimui. Dalykas tas, kad tada teigiamų elektrodų švino peroksido akytėse susidaro labai koncentruota sieros rūkštis ir todėl išsilydina  $\text{HSO}_4'$  anionai.

Taigi elektrolizuojant sieros rūkšties tirpalą mes turime reikalo su šiais skylimo potencialais:

|        |          |                     |
|--------|----------|---------------------|
| 1,10 V | (išlydis | $\text{O}''$ ionų)  |
| 1,67 V | ( „      | $\text{OH}'$ „ )    |
| 1,94 V | ( „      | $\text{SO}_4''$ „ ) |
| 2,60 V | ( „      | $\text{HSO}_4'$ „ ) |

Dydžiai 1,94 ir 2,60 mažai skiriasi nuo normalinių  $\text{SO}_4''$  ir  $\text{HSO}_4'$  potencialų, kada mes turime rūkšties tirpale normalinę  $\text{H}'$  koncentraciją, kitaip sakant, kada mes turime 1 M

$H_2SO_4$  tirpalą. Taigi kitokios  $H_2SO_4$  rūkšties koncentracijos tirpalams šitie dydžiai šiek tiek pasikeis. Bet  $O''$  ir  $OH'$  išlydžio potencialai pasilieka 1,10 ir 1,67 voltų vis tiek koki bus sieros rūkšties koncentracija. Kodėl taip, paaiškinta anksčiau.

Duodame čia dar kai kurių rūkščių, šarmų ir druskų normalinių tirpalų skylimo potencialus:

|             |   |         |          |           |
|-------------|---|---------|----------|-----------|
| $HClO_4$    | — | 1,65 V. |          |           |
| $H_2SO_4$   | — | 1,67 V. |          |           |
| $HNO_3$     | — | 1,69 V. |          |           |
| $H_3PO_3$   | — | 1,70 V. |          |           |
| $CCl_3COOH$ |   | 1,51 V. |          |           |
| $HCl$       | — | 1,31 V. |          |           |
| $(COOH)_2$  | — | 0,95 V. | $NH_4OH$ | — 1,74 V. |
| $HBr$       | — | 0,94 V. | $ZnSO_4$ | — 2,35 V. |
| $HJ$        | — | 0,52 V. | $ZnBr_2$ | — 1,80 V. |
| $NaOH$      | — | 1,69 V. | $AgNO_3$ | — 0,70 V. |
| $KOH$       | — | 1,67 V. |          |           |

Mes matome, kad stiprioms rūkštims ir stipriems šarmams, išėmus halogenines rūkštis, tasai skylimo potencialas yra išlydžio potencialas vandenilio ir hidroksilo ionų, būtent, vidutiniškai 1,67 V. Vadinasi, elektrolizuodami tokių rūkščių ir šarmų tirpalus, mes visuomet gausime ant katodo vandenilį, o ant anodo deguonį tokioj proporcijoje, kurioj tie du elementai sudaro vandenį.

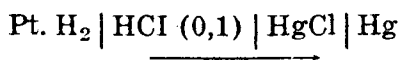
Halogeninių rūkščių skylimo potencialai mažesni todėl, kad halogenų išlydžio potencialai yra žemesni kaip  $OH'$  ionų išlydžio potencialas. Vadinasi, čia lengviau išsilydina ant anodo halogenai ir tiksliai esant tokių halogeninių rūkščių silpniesiems tirpalams ir dideliems srovės tankumams išsilydina ir hidroksilo ionai ir duoda deguonį. Žemas išlydžio potencialas tokių rūkščių kaip trichloracto rūkštis arba rūkštinių rūkštis pareina nuo to, kad tokių rūkščių išlydyti anionai reaguoja tarp savęs ir duoda antrinius produktus. Pavyzdžiui, išlydinant rūkštinių rūkšties anionus susidaro ant anodo  $CO_2$ . Vadinasi, čionai hidroksilo ionų išlydis dar labiau apsunkintas.

Taip pat ir šarmų, išėmus silpnus kaip  $NH_4OH$ , išlydžio potencialai yra vandens skylimo potencialai, nes šarmams

ir rūkštims galioja  $C_H \cdot C_{OH} = \text{konstant}$ . Galop tą patį išlydžio potencialą 1,67 voltų mes gauname ir neitraliems tokių druskų tirpalams, kurios priklauso prie stipriųjų elektrolitų, pavyzdžiui NaCl arba KCl. Kaip jau mes matėme, šarminių metalų išlydžio potencialai yra labai dideli ir todėl pasiekus net ir aukštą voltažą ant katodo lengviau išsilydina vandenilis, o ant anodo išsilydina Cl, jeigu voltažas neperdidelis, ir deguonis, jeigu voltažas didelis arba kada druskos tirpalas silpnas. Antras vertus, turint  $ZnSO_4$  arba  $AgNO_3$  tirpalą, ant katodo lengviau išsilydina  $Zn^{++}$  arba  $Ag^+$  ionai kaip  $H^+$  ionai, o ant anodo anionai  $SO_4^{--}$  arba  $NO_3^-$ , kurie galop duoda deguonį. Tiksliai kalbant, sekdami  $ZnSO_4$  tirpalo išlydžio potencialą, mes turime kreivę su dviem įlūžimais: vienas iš jų atininka Zn ionų išlydį ant katodo, ir hidroksilo ionų ant anodo, o antras išlydį ant anodo  $SO_4^{--}$  anionų. Kadangi net ir silpname  $ZnSO_4$  tirpale  $SO_4^{--}$  anionų yra daug daugiau ne kaip  $OH^-$  anionų, tai didindami voltažą pirmojo išlydžio potencialo mes beveik nepastebime todėl, kad hidroksilo ionai anodo srityje tuoju išsisemia ir elektrolizė pasidaro žymi tik tada, kada mes pasieksime  $SO_4^{--}$  anionų išlydžio potencialą. Tas pats reikia pasakyti apie  $AgNO_3$  ir kitų sunkiųjų metalų druskų tirpalus.

Užbaigsime šitą § parodydami, kaip apskaityti normalinį kalomelio elektrodo potencialą, t. y. potencialą, kuris atitinka tokiai KCl koncentracijai, kada Cl ionų aktingumas yra 1, vadinasi, kada mes turime standartinį Cl ionų tirpalą. Nereikia painioti šito normalinio potencialo su normalinio kalomelio elektrodo potencialu, kuris atitinka KCl normalinę koncentraciją (1 molis KCl ant 1000 gr. vandens). Taigi mums reikia nustatyti termodinaminiai normalinį potencialą elektrodo  $Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$ . Mes kombinuojame šitą elektrodą su vankietas

denilio elektrodu decimoliniame HCl tirpale ir gauname celę:



Matuojame šitos celės elektrovaromąją jėgą gauname 0,3989 voltų.

Elektros energijos išteklį šitoje celėje sudaro reakcija:  $H_2 + 2Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl + Hg_2$ . Mes rašome šitai reakcijai van't

Hoffo izotermą (žiūr. V. Cepinskis, Termodinamika, puslap. 95—96), pakeisdami reaguojančių medžiagų koncentracijas jų termodinaminiais aktingumais. Turime:

$$A = - \Delta F = EF = RT \ln \frac{a_{\text{HCl}}^{(0)} \cdot a_{\text{Hg}_2}^{(0)}}{a_{\text{H}_2}^{(0)} \cdot a_{\text{HgCl}}^{(0)}} - RT \ln \frac{a_{\text{HCl}}^2 \cdot a_{\text{Hg}_2}}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{HgCl}}^2}$$

Cia ženklų  $a$  pažymėti reakcijos produktų ir reaguojančių medžiagų aktingumai, o  $(0)$  reiškia tų pačių medžiagų aktingumą pasiekus pusiausviros padėtį.

Šioje lygtyje aktingumas kieto kalomelio ( $\text{HgCl}$ ) pusiausviroje ir nepusiausviroje yra tas pats, nes  $\text{HgCl}$  mes turime kietoje kondensuotoje formoje, o kietos fazės aktingumas visuomet yra lygus vienetui. Tas pats reikia pasakyti ir apie skysto gyvsidabrio aktingumą. Aišku, kad tasai aktingumas yra tas pats ir pusiausviros ir nepusiausviros padėtyje. Galop ir dujiško vandenilio aktingumas  $a_{\text{H}_2}$  bus tas pats ir pusiausviros ir nepusiausviros padėtyje, nes ir vienu ir kitu atveju mes turime vandenilį parcialinio spaudimo, sakysime, 1 atmosfera. Taigi atlikę visus reikalingus sutrumpinimus, gauname mūsų celei tokią lygtį:  $EF = RT \ln a_{\text{HCl}}^{(0)} - RT \ln a_{\text{HCl}}^2$

$$\text{ir } E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}}^{(0)} - \frac{RT}{F} a_{\text{HCl}}^2 = E_0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\text{HCl}}$$

Aišku, kad  $E_0 = E$ , kada  $a_{\text{HCl}} = 1$ .

Pereidami prie decimalinių logaritmų mes turėsime:  $E = E_0 - 0,118 \lg a_{\text{HCl}} = 0,3989$ , iš kur seka:

$$E_0 = 0,3989 + 0,118 \lg a_{\text{HCl}} = 0,3989 + 0,118 \lg 0,0814 = 0,3989 - 0,1289 = 0,2700 \text{ voltų.}$$

Decimalinio  $\text{HCl}$  tirpalo termodinaminis aktingumo koeficientas yra 0,814, ir todėl  $a_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot 0,814 = 0,0814$ . Taigi termodinaminiai nustatomas normalinis kalomelio elektrodo potencialas iš atžvilgio į standartinį vandenilio elektrodą 0 yra + 0,2700 volto.

Tokiu pat būdu, pasirinkus medžiagų aktingumo koeficientais, apskaitomi normaliniai potencialai  $E_0$  ir kitiems elektrodams.

Duodama čia normalinių potencialų lentelė nustatyta tokioms elementų ionų koncentracijoms, kada tų ionų aktingumas yra vienetas.

*Standartiniai Elektrodo Potencialai,  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$*

| Elektrodas                                                | Reakcija                                                                                                        | $E_0 (\text{Pt}, \text{H}_2   [\text{H}^+] = \text{O})$ |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Li   $\text{Li}^+$ . . . .                                | $\text{Li} = \text{Li}^+ + e$ . . . . .                                                                         | - 2,9578                                                |
| K   $\text{K}^+$ . . . .                                  | $\text{K} = \text{K}^+ + e$ . . . . .                                                                           | - 2,9224                                                |
| Na   $\text{Na}^+$ . . . .                                | $\text{Na} = \text{Na}^+ + e$ . . . . .                                                                         | - 2,7125                                                |
| Ca   $\text{Ca}^{++}$ . . . .                             | $\frac{1}{2} \text{Ca} = \frac{1}{2} \text{Ca}^{++} + e$ . . . . .                                              | - 2,5(?)*)                                              |
| Mg   $\text{Mg}^{++}$ . . . .                             | $\frac{1}{2} \text{Mg} = \frac{1}{2} \text{Mg}^{++} + e$ . . . . .                                              | - 1,55(?)                                               |
| Al   $\text{Al}^{+++}$ . . . .                            | $\frac{1}{3} \text{Al} = \frac{1}{3} \text{Al}^{+++} + e$ . . . . .                                             | - 1,3 (?)                                               |
| Pt   $\text{H}_2$   $\text{OH}^-$ . . . .                 | $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + e$ . . . . .                                       | - 0,8280                                                |
| Zn   $\text{Zn}^{++}$ . . . .                             | $\frac{1}{2} \text{Zn} = \frac{1}{2} \text{Zn}^{++} + e$ . . . . .                                              | - 0,7581                                                |
| Fe   $\text{Fe}^{++}$ . . . .                             | $\frac{1}{2} \text{Fe} = \frac{1}{2} \text{Fe}^{++} + e$ . . . . .                                              | - 0,441                                                 |
| Sn   $\text{Sn}^{++}$ . . . .                             | $\frac{1}{2} \text{Sn} = \frac{1}{2} \text{Sn}^{++} + e$ . . . . .                                              | - 0,136                                                 |
| Pb   $\text{Pb}^{++}$ . . . .                             | $\frac{1}{2} \text{Pb} = \frac{1}{2} \text{Pb}^{++} + e$ . . . . .                                              | - 0,122                                                 |
| Pt   $\text{H}_2$   $\text{H}^+$ . . . .                  | $\frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{H}^+ + e$ . . . . .                                                             | 0,00                                                    |
| <hr/>                                                     |                                                                                                                 |                                                         |
| Cu   $\text{Cu}^{++}$ . . . .                             | $\frac{1}{2} \text{Cu} = \frac{1}{2} \text{Cu}^{++} + e$ . . . . .                                              | + 0,3448                                                |
| Hg   $\text{Hg}_2^{++}$ . . . .                           | $\text{Hg} = \frac{1}{2} \text{Hg}_2^{++} + e$ . . . . .                                                        | + 0,7986                                                |
| Ag   $\text{Ag}^+$ . . . .                                | $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e$ . . . . .                                                                         | + 0,7995                                                |
| Pt   $\text{OH}^-$   $\text{O}_2$ . . . .                 | $\text{OH}^- = \frac{1}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e$ . . . . .                           | + 0,3976                                                |
| Pt   $\text{J}^-$   $\text{J}_2$ . . . .                  | $\text{J}^- = \frac{1}{2} \text{J}_2 + e$ . . . . .<br>(kietas)                                                 | + 0,5357                                                |
| Pt   $\text{Br}^-$   Br . . . .                           | $\text{Br}^- = \frac{1}{2} \text{Br}_2 + e$ . . . . .<br>(skystas)                                              | + 1,0659                                                |
| Pt   $\text{Cl}^-$   $\text{Cl}_2$ . . . .                | $\text{Cl}^- = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e$ . . . . .<br>(dujos)                                                | + 1,3594                                                |
| Hg   $\text{HgCl}$   $\text{Cl}^-$ . . . .                | $\text{Hg} + \text{Cl}^- = \text{HgCl} + e$ . . . . .                                                           | + 0,2700                                                |
| Ag   $\text{AgCl}$   $\text{Cl}^-$ . . . .                | $\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + e$ . . . . .                                                           | + 0,2245                                                |
| Hg   $\text{Hg}_2\text{SO}_4$   $\text{SO}_4^{=}$ . . . . | $\text{Hg} + \frac{1}{2} \text{SO}_4^{=} = \frac{1}{2} \text{Hg}_2 \text{SO}_4 + e$ . . . . .                   | + 0,6213                                                |
| Hg   $\text{HgO}$   $\text{OH}^-$ . . . .                 | $\frac{1}{2} \text{Hg} + \text{OH}^- = \frac{1}{2} \text{HgO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e$ . . . . .   | + 0,0984                                                |
| Pt   $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{SO}_4^{=}$ . . . .  | $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{SO}_4^{=} = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 + e$ . . . . .<br>1 M | + 1,92(?)                                               |
| Pt   $\text{F}^-$   $\text{F}_2$ . . . .                  | $\text{F}^- = \frac{1}{2} \text{F}_2 + e$ . . . . .                                                             | + 1,9                                                   |

Išeidami iš šitų standartinių arba normalinių potencialų ir naudodamiesi Nernsto formule mes galime apskaičiuoti elementų potencialus arba parodytų lentelėje ionų reakcijų potencialus bet kurioms ionų koncentracijoms. /

Tikslesni rezultatai gaunami kada vieton ioninių koncentracijų vartojami ionų aktingumai. Taigi visais tais atvejais,

\*) Klaustukais pažymėti skaičiai ne visai tikri.

kada termodinaminiai jonų arba medžiagų aktingumo koeficientai yra nustatyti ir reikia juos vartoti. Bet termodinaminė chemiško aktingumo teorija yra dar labai jauna ir pasižymi stoka tikslų empirinių davinių. Taigi toliau mums teks visgi naudojantis Nernsto formule vartoti jonų ir medžiagų koncentracijas. Apskaitymų rezultatai bus nepakankamai tikslūs, bet visgi duos mums progos bent apytikriai išspręsti labai svarbius laboratorijos ir technikos klausimus. /



## § 6. Normalinių Potencialų lentelės reikšmė.

**Pakaitų reakcijos. Vandenilio atpalaidavimas metalais. Ionių reakcijų pusiausviros konstanta. Metalų nusodinimas ant katodo ir elektrolitinis metalų perskirimasis. Vandens disociacijos (ionizacijos) konstanta. Silpnai tirpstančių druskų tirpingumo sandaugos reikšmė. Metalų valentingumo nustatymas. pH funkcija-Elektrometrinis titravimas (standartinis vandenilio elektrodas kaip indikatorius). Chinhidrono pagalbinis elektrodas. Elektrolitai stabdžiai arba buferiai. Oksidacijos-redukcijos potencialai ir celės.**

Einant van't Hoffo izoterma (laisvos energijos atmainos arba gauto maksimum darbo lygtis)

$$-\Delta F = E_v F = RT \ln K - RT \sum n \ln C,$$

iš kur seka:  $E = \frac{RT}{vF} \ln K - \frac{RT}{vF} \sum n \ln C$ , arba priėmus

$$\frac{RT}{vF} \ln K = E_0, \text{ mes galop turėsime: } E = E_0 - \frac{RT}{vF} \sum n \ln C.$$

Vadinasi, kada  $C = 1$  arba, tiksliau sakant, kada mes turime tokią ionų koncentraciją, kuriai ionų aktingumas lygus vienetui (vadinasi, kada mes turime standartinį tirpalą), tai  $E =$

$$= E_0 = \frac{RT}{vF} \ln K. \text{ Tokiomis sąlygomis ioninės reakcijos elek-}$$

triškasai potencialas yra standartinis arba normalinis potencialas ir jis yra proporcingas pusiausviros konstantos natūraliam logaritmui. Todėl paskutinio § normalinių potencialų lentelė duoda skaičius, proporcingus lentelėje nurodytų ioninių reakcijų laisvos energijos atmainoms. Vadinasi, šitie skaičiai yra minimų reakcijų chemiško giminingumo miera. Jeigu toje lentelėje mes būtumėm paėmę ne relatyvius elementų potencialus iš atžvilgio į standartinį vandenilio elektrodą, o absoliutinius potencialus, tai elementų eilė būtų pasilikusi ta pati. Taigi

šita normalinių potencialų lentelė duoda mums progos kiekybiniai išreikšti įvairias ionines reakcijas ir išaiškinti visą eilę svarbių procesų.

Lentelė susideda kaip ir iš dviejų dalių, — viršutinės ir apatinės, — perskirtų standartinio vandenilio elektrodo nuliniu potencialu. Visi metalai virš vandenilio turi neigiamą ženklą, vadinasi, jų potencialai žemesni už vandenilio potencialą, tuo tarpu kaip metalai ir metaloidai žemiau vandenilio turi teigiamą ženklą. Vadinasi, jų potencialai yra aukštesni už vandenilio potencialą. Taigi metalų virš vandenilio giminingumas neigiamai elektrai mažesnis, o teigiamai didesnis kaip vandenilio, o metalų ir metaloidų žemiau vandenilio giminingumas neigiamai elektrai didesnis, o teigiamai mažesnis kaip vandenilio giminingumas. Todėl išeina, kad lentelėje aukščiau stovįs metalas turi atimti teigiamą įlydį iš žemiau stovinčio metalo arba išstumti šitą žemiau stovintį metalą ir užimti jo vietą. Taip pat iš lentelės išeina, kad lentelės metalai aukščiau už vandenilį turi pakeisti ir atpalaiduoti tą vandenilį, o vandenilis turi pakeisti žemiau lentelėje stovinčius metalus. Aplamai taip ir yra, kol mes turime reikalo su grįžtamais ioniniais procesais arba kol nesusiduriame su kokiomis nors proceso komplikacijomis.

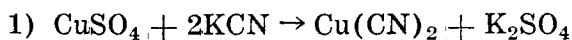
Panagrinėsime čionai keletą tokių pakaitos reakcijų. Paimsime visų pirma Danielio elemento pagrindinę reakciją:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ . Čia Zn pakeičia Cu. Taip ir turi būti, nes potencialų lentelėje Zn stovi aukščiau už Cu. Jeigu mes turime standartinius tirpalus, t. y. tokius, kuriems ioninė koncentracija yra 1 arba ionų aktingumas 1, tad einant van't Hoffo izotermos lygtimi tokio Danielio elemento elektrovaromoji jėga yra

$$E_0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]_0}{[\text{Cu}^{2+}]_0} = \frac{RT}{2F} \ln K.$$

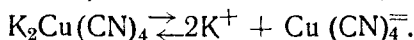
Antras vertus, ta elektrovaromoji jėga yra lygi Cu ir Zn normalinių potencialų skirtumui, vadinasi  $E_0 = +0,3448 - (-0,7581) = 1,104$  voltų. Taigi  $E_0 = 1,104 = 0,029 \lg K$  ir  $\lg K = \frac{1,104}{0,029} = 37,4$ , arba

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_0}{[\text{Cu}^{2+}]_0} = 10^{37,4} = 2,5 \cdot 10^{37}$$

Taigi Danielio elemento pakaitos reakcijos pusiausvira bus pasiekta tada, kada Zn ionų koncentracija pasidarys  $2,5 \cdot 10^{37}$  sykių didesnė kaip Cu ionų koncentracija, kitaip sakant, jeigu mes pradėsime nuo normalinių Zn ir Cu ionų koncentracijų, kada Cu ionų koncentracija pasidarys lygi  $0,4 \cdot 10^{-37}$  gr. ionų Cu 1 litrui. Tokio mažo vario ionų kiekio mes negalime konstantuoti. Vadinasi, galima sakyti, kad Danielio elemento pakaitos reakcija eina ligi galo, kol nebus išstumtas visas varis. Antra vertus, tai reiškia, kad pasiekus vario nurodytą čia koncentraciją, Cu potencialas pasidarys lygus Zn potencialui. Vadinasi, Cu potencialas bus jau neigiamas. Todėl, jeigu mes koku nors būdu dar sumažinsime šią Cu ionų koncentraciją, tai Cu potencialas pasidarys žemesnis už Zn potencialą (neigiamas Cu potencialo skaičius bus didesnis už neigiamą Zn potencialo skaičių) ir dabar Cu išstums Zn, Danielio reakcija apsigręž. Šitokią padėtį mes galime realizuoti. Mes sudarome Danielio celę ir matuojame jos elektrovaromąją jėgą. Pridedame prie  $\text{CuSO}_4$  kaliciano. Elektrovaromoji jėga mažėja. Pridedame vis daugiau ir daugiau kaliciano. Gauname galop elektrovaromajai jėgai nulį; pridėjus dar daugiau kaliciano elektrovaromosios jėgos ženklas keičiasi: varis tampa neigiamu elektrodu, o cinkas teigiamu, Cu išstumia Zn. Dalykas tas, kad pridėdami KCN prie  $\text{CuSO}_4$ , turime tokias reakcijas:



Taigi pridėdant KCN prie  $\text{CuSO}_4$  susidaro  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$  kompleksinis junginys, kuris disociuoja taip:



Tai reiškia, kad  $\text{Cu}^{++}$  koncentracija smarkiai puola pridėdant KCN prie  $\text{CuSO}_4$ , nes Cu atsiduria aniono komplekse  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{--}$ , todėl teigiamas vario potencialas smarkiai puola, virsta net neigiamu ir tampa žemesniu už Zn potencialą. Taigi galima tik sąlyginiai pasakyti, kad potencialų lentelėje aukščiau stovį metalai pakeičia žemiau stovinčius. Einant Nernsto potencialo formule metalo potencialas pareina nuo metalo ionų koncentracijos ir keisdami tą metalų ionų koncentraciją mes galime tiek pakeisti metalo potencialą, kad jis lentelėje gali atsidurti žymiai arčiau prie šarminių metalų. Ap-

lamai, jeigu metalas A stovi aukščiau už metalą B, tai reikia paimti kiek galima žemesnę metalo A ionų koncentraciją ir kiek galima aukštesnę metalo B ionų koncentraciją, kad pakaita metalo B metalu A eitų sklandžiai.

Visi metalai, kurie stovi potencialų lentelėje aukščiau už vandenilį, turi pakeisti vandenilį, o tasai vandenilis turi pakeisti visus tuos metalus, kurie potencialų lentelėje stovi žemiau už vandenilį. Ir šitą dalyką reikia imti sąlyginiai. Taip, leisdami iš Kippo aparato vandenilį į vandenilio platinos chloro rūkštį, mes atpalaiduojame Pt, bet leidžiant tą patį vandenilį į  $\text{CuSO}_4$  tirpalą Cu neatsipalaiduoja, vandenilis nepakeičia Cu, nepaisant to, kad pagal potencialų lentelę taip turėtų būti. Tiktai pašildžius  $\text{CuSO}_4$  tirpalą iki  $90^\circ$  ir vartojant suspaustą iki 100 atmosferų vandenilį Cu bus precipituotas. Taip pat apipylus chemiškai tyrą Zn chemiškai tyros sieros rūkšties tirpalu nesimato nei pėdsakų vandenilio, nepaisant to, kad Zn stovi žymiai aukščiau potencialų lentelėje kaip H. Bet jeigu paliesti Zn platinos viela arba pridėti prie sieros rūkšties porą lašų Cu druskos tirpalo, tuojau pasirodo žymūs dujiško  $\text{H}_2$  kiekiai. Dalykas tas, kad išlydinti  $\text{H}_2$  ant Zn negalima potencialu, kuris apskaitomas teoretiniai iš Nernsto formulės. Sakysime, jeigu H ionų koncentracija yra normalinė, tai teoretinis H išlydžio potencialas būs 0. Bet kad H pasirodytų ant Zn burbulų pavidale, reikalingas tam tikras viršvoltažas ir tasai viršvoltažas dėl Zn itin didelis. Taigi ištikrųjų H išlydžio potencialas ant Zn yra žymiai neigiamesnis kaip turėtų būti pagal Nernsto formulę, jeigu procesas būtų apgrėžiamas. Apie šitos rūšies komplikacijas mes smulkiau kalbėsime poliarizacijos skyriuje. Taigi normalinių potencialų lentelė, neatsižvelgiant į ioninių procesų komplikacijas, kur jų pasitaiko, nepadaeda klausimo išspręsti,

Palietus gi Zn platinos viela mes sudarome lokalinę trumpai sujungtą mikrocheminę galvaninę celę (Volta celę), kurioje Zn neigiamas, o Pt teigiama ir todėl H tada jau išsikrauna ant Pt, o Pt viršvoltažas yra mažas sulyginti su Zn viršvoltažu. Taip pat susidaro tokios trumpai sujungtos vietinės Volta celės, pridėjus prie sieros rūkšties vieną kitą lašą Cu druskos tirpalo. Zn pakeičia Cu ir susidaro Volta celė (tiksliau sakant,

daug tokių celių) iš Cu, Zn ir sieros rūkšties. Toje celėje Zn neigiamas, Cu teigiamas ir H išsikrauna ant Cu, kurio viršvoltažas yra irgi žymiai mažesnis kaip Zn viršvoltažas. Šitokiais atsitikimais galima kalbėti apie kontakto arba katalitinį veikimą Pt arba Cu druskos (tiksliau vario ionų) ir čia katalizės mechanizmas yra visai aiškus.

Todėl aplamai tiktai nevisai tyras Zn energingai reaguoja su sieros rūkšties tirpalais ir smarkiai atpalaiduoja vandenilį.

Idomu apskaityti pasirėmus potencialų lentele pusiausvros konstantą reakcijos:  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$  arba  $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$  arba 1)  $\frac{1}{2}\text{Zn} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Zn}^{2+} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ .

Tai yra Volta celės reakcija. Priimsime, kad toje celėje mes turime normalinę  $[\text{H}^+]$ . Tad  $E_0^{\text{H}} = 0$ , o Zn normalinis potencialas iš lentelės yra  $-0,7581$ . Tad elektrovaromoji jėga  $E_0^{\text{H}} - E_0^{\text{Zn}} = 0 - (-0,7581) = +0,7581$ . Einant van't Hoffo izochora paskutinei reakcijai galioja lygtis:

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{F} \ln K = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}^{1/2} \times p_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}}}$$

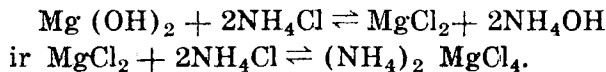
Cia ženklų  $a$  pažymėti Zn ionų ir H ionų aktingumai, o ženklu  $p$  — parcialinis išstumto vandenilio spaudimas. Priimsime, kad mes turime netik standartini H tirpalą, bet ir Zn ionų tam pačiam tirpale tiek, kad ir jų aktingumas yra lygus 1. Tad:

$$E_0 = 0,05915 \lg K = 0,05915 \lg p_{\text{H}_2}^{1/2}$$

nes  $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$  ir  $a_{\text{H}} = 1$ . Iš čia seka:  $K = p_{\text{H}_2}^{1/2} = 6,45 \cdot 10^{12}$  arba  $p = 2,53 \cdot 10^{25}$  atmosferų. Vadinasi, reikėtų pavartoti tokį milžinišką spaudimą, kad sustabdyti  $\text{H}_2$  atpalaidavimą cinku nurodytomis čia sąlygomis (turint standartinius H ir Zn ionų tirpalus).

Potencialų lentelėje metalas magnis stovi aukščiau kaip metalai Zn ir H. Todel įkišus metalą Mg į  $\text{ZnSO}_4$  tirpalą precipituoja Zn ir atsipalaiduoja H. Viskas tvarkoje. Bet įkišus Mg į tyrą vandenį labai silpnai eina reakcija:  $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ . Bet pridėjus truputį  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tirpalo Mg atpalaiduoja H labai smarkiai. Parašyta čia reakcija rodo, kad su-

sidaro  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , kada  $\text{Mg}$  veikia vandenį. Šitas  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  šiek tiek tirpsta vandeny ir todėl jis tirpale visai disociuotas:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + 2\text{OH}^-$ . Vadinasi, susidaro hidroksilo ionų perteklius, kuris atitinkamai sumažina  $[\text{H}^+]$ , taip kad veikiant  $\text{Mg}$  tie  $\text{H}$  ionai greitai išsემiami. Pridėję  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mes turime tokias reakcijas:



Sis kompleksnis junginys disociuoja:  $(\text{NH}_4)_2\text{MgCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + \text{MgCl}_4^{--}$ , ir amonio ionai tuojaus jungiasi su hidroksilo ionais:  $2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- = 2\text{NH}_4\text{OH}$  ir tokiu būdu suriša hidroksilo ionų perteklių ir atstato vandenilio ionų koncentraciją, charakteringą vandeniui. Taigi  $\text{Mg}$  vėl išstumia iš vandens  $\text{H}$  ir toliau vėl eina čia aprašytas procesas.

Metalas aluminis stovi potencialų lentelėje daug aukščiau kaip  $\text{H}$  ir rūkščių tirpaluose jis turi išstumti  $\text{H}$ . Taip ir yra, jeigu mes įkišime  $\text{Al}$  plokštelę į  $\text{HCl}$  tirpalą. Bet įkišus tą pačią  $\text{Al}$  plokštelę į  $\text{HNO}_3$  tirpalą,  $\text{Al}$  neatpalaiduoja  $\text{H}$  nepaisant to, kad stiprumo žvilgsniu nėra skirtumo tarp azoto ir druskos rūkščių. Taip pat  $\text{Al}$  neatpalaiduoja  $\text{H}$  ir sieros rūkšties tirpaluose. Dalykas tas, kad ir azoto rūkštis ir sieros rūkštis smarkiai oksiduoja  $\text{Al}$ , kurio plokštelė tose rūkštyse tuojaus apsitraukia labai plonu  $\text{Al}(\text{OH})_3$  filmu, kuris ir nutraukia kontaktą tarp  $\text{Al}$  ir rūkšties tirpalo. Tuo tarpu  $\text{HCl}$  tirpale veikiant  $\text{Al}$  susidaro  $\text{AlCl}_3$ , kuris gerai tirpsta vandeny ir kontakto tarp  $\text{Al}$  ir  $\text{HCl}$  tirpalo nenutraukia. Apie ionų reakcijų komplikacijas dėl filmų susidarymo ant metalo paviršiaus mes smulkiau pakalbėsime toliau.

Dabar bus suprantama, kodel  $\text{Al}$  plokštelė, įkišta į  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tirpalą neatpalaiduoja  $\text{Cu}$ , nepaisant to, kad pagal potencialų lentelę  $\text{Cu}$  yra dar labiau teigiamas metalas kaip  $\text{H}$ . Ir čia veikiant  $\text{Al}$ , jis oksiduojasi ir ant jo susidaro plonas  $\text{Al}$  oksido filmas, kuris ir sustabdo ioninę reakciją. Bet jeigu mes prie  $\text{Cu}$  nitrato tirpalo pridėsime tik keletą lašų  $\text{NaCl}$  arba  $\text{CuCl}_2$  tirpalo,  $\text{Al}$  tuojaus smarkiai precipituoja  $\text{Cu}$ . Dalykas tas, kad pridėjus biskuti  $\text{NaCl}$ , mes turime dvigubos pakaitos reakciją:  $(\text{CuNO}_3)_2 + 2\text{NaCl} = 2\text{NaNO}_3 + \text{CuCl}_2$ , ir vadinasi tuojaus susidaro biskutis  $\text{Cu}$  chlorido, iš kurio  $\text{Al}$  tuo-

jau ir atpalaiduoja Cu. Panaikinta tokiu būdu reakcijos pusiausvira tuoju atsisato, nes chloro ionai vėl jungiasi su Cu ionais, duoda  $\text{CuCl}_2$ , iškurio Al vėl išvaro Cu ir t. t.

Idomus dalykas, kad Zn ir Al gausiai atpalaiduoja H iš NaOH arba KOH tirpalų, nepaisant to, kad  $[\text{H}^+]$  šarminiuose tirpaluose yra daug mažesnė kaip neitraliuose tirpaluose. Dalykas tas, kad Zn ir Al hidroksidai yra amfoteriniai elektrolitai. Vadinasi jie tuo pačiu laiku disociuoja kaip rūkštis ir šarmai ir tokių amfoterinių elektrolitų disociacijos laipsnis itin didelis (žiūr. apie amfoterinius elektrolitus, prof. V. Čepinskis, Cheminė pusiausvira, psl. 124—130). Todel ir Zn ir Al sugeba pakeisti H netik rūkščių, bet ir šarmų tirpaluose. Dabar bus suprantamas toks keistas dalykas. Al, stovėdamas potencialų lentelėje aukščiau kaip Zn, nesugeba atpalaiduoti Zn iš  $\text{ZnCl}_2$  tirpalo. Bet pridėjus prie šito tirpalo šarmo NaOH, Al gausiai atpalaiduoja Zn. Pridėjus šarmo, susidaro cinkatas  $(\text{NaO})_2\text{Zn}$  smarkiau disociuotas kaip  $\text{ZnCl}_2$ . Vadinasi, šarmo pridėjimas padidina osmotinį Zn ionų spaudimą ir palengvina Zn ionų išlydį. Išaiškotas cinkatas tuoju atsisato iš  $\text{ZnCl}_2$  ir reakcija eina tol, kol nebus precipituotas visas Zn.

Normalinė potencialų lentelė palengvina išsprendimą metalų nusodinimo ant katodo klausimo. Tasai procesas turi didelės techniškos reikšmės metalų rafinavimui (gavimui chemiškai grynų metalų) ir galvanoplastikai (aptraukimas netaurus metalo plonu koherentišku tauriojo metalo filmu sakysime vario, misingio daiktų sidabrinimas arba auksinimas).

Elektrotechnikai turi labai didelės reikšmės chemiškai grynas Cu. Terminiais procesais iš Cu rūdžių visuomet gaunamas juodvaris, t. y. Cu su 1—2% kitų metalų ir net metaloidų priemaišomis. Sudarome tynę iš  $\text{CuSO}_4$  tirpalo, pridėdami tam tikrą  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kiekį ir atlietą pavidalę plokštelės juodvarį įkišame į tą tynę, sujungdami tą plokštelę su akumuliatorių baterijos  $+$  poliū. Vadinasi, juodvario plokštelė bus anodas. Katodu mes galime pavartoti net ir medžio plokštelę, apklotą plonu gryno Cu lapu. Pridėjus dabar prie tų plokštelių šiek tiek didesnį potencialų skirtumą, kaip paimto  $\text{CuSO}_4$  skylimo potencialas, anodo varis ionizuosis, o ant katodo bus deponuojamas Cu. Tokiu būdu mes visą anodo Cu pervesime į tirpalą ir tuo pačiu

laiku tiek pat gryno Cu deponuosime ant katodo, kurį paskui galėsime nuo katodo ir nuplėsti. Tuo pačiu laiku priemaišos prie Cu, sakysime taurieji metalai, sidabras ir auksas, dumblo pavidale susirinks ant elektrolitinės celės dugno. Tame šlamšte bus ir kai kurios kitos priemaišos. Dalis priemaišų pareis ir į elektrolitą. Šitas procesas ir vadinasi Cu rafinavimu iš analagijos su cukraus rafinavimu. Kadangi iš dumblo, susirinkusio ant tynės dugno, paprastais procesais galima išskirti tauriuosius metalus — auksą ir sidabrą, tai dažnai šitas rafinavimo procesas apsimoka gautu auksu ir sidabru, nepaisant to, kad juodvario plokštelėse tauriųjų metalų mes turime tik kelias tūkstantines %.

Įkišime Cu elektrodą į tokį parūkštintą Cu druskos tirpalą, kuriems  $[Cu^{2+}]$  yra normalinė. Cu išlydžio potencialas tokiame tirpale bus  $-0,347$  (žiūr. potencialų lentelę; vario ionizacijos potencialas ten  $+0,347$ , o išlydžio potencialas yra tas pats tik su priešingu ženklu). Bet jeigu mes paimsime kitos koncentracijos Cu druską, sakysime mažesnės koncentracijos, Cu ionizacijos potencialas sumažės ir todėl potencialų skirtumas, reikalingas išlydžiui, padidės. Bet išlydinant Cu ionus, jo koncentracija vis mažės, teigiamas Cu ionizacijos potencialas irgi mažės ir pagaliau bus pasiekta tokia Cu ionų koncentracija, kuriai Cu išlydžio potencialas pasidarys lygus arba net labiau neigiamas už H išlydžio potencialą. Tad iš tirpalo prasidės H ionų išlydis.

Taigi, jeigu mes elektrolitinėje tynėje arba celėje turime tirpale įvairius ionus, tai pridėjus prie tos tynės elektrodų tam tikrą voltažą, visų pirma bus išlydinami tie ionai, kurių išlydžio potencialas yra žemiausias. Tegu mes, pavyzdžiui, turime tirpalą, sudarytą iš  $0,1\text{ N Pb}(\text{NO}_3)_2$  ir  $0,1\text{ N Ni}(\text{NO}_3)_2$  ir tegu į šitą tirpalą bus įkišta Pt plokštelė kaip anodas ir švino plokštelė kaip katodas. Normalinis Pb potencialas (žiūr. potencialų lentelę) yra  $-0,129$  volto, o Ni  $-0,22$  volto, abudu temperatūra  $18^\circ\text{C}$ . Darant apytikrius apskaitymus galima laikyti tuos decinormalinius tirpalus visai disociuotais. Tad pagal Nernsto formulę  $E_0 + \frac{RT}{vF} \ln C$ . Pb ionizacijos potencialas mūsų tirpale bus  $-0,129 + 0,29 \lg 10^{-1} = -0,158$ , o Ni  $-0,22 +$



$+0,029 \lg 10^{-1} = -0,249$  volto (tų metalų išlydžio potencialai bus to paties didumo, tik su priešingais ženklais). Taigi tokiomis sąlygomis Pb yra daug teigiamesnis kaip Ni ir todėl pridėjus atitinkamą potencialų skirtumą prie elektrodų, iš pradžios ant katodo bus deponuojamas tik Pb, kol Pb ionų koncentracija nesumažės tiek, kad Pb išlydžio potencialas pasidarys lygus Ni išlydžio potencialui. Išlydžio potencialų skirtumas Ni ir Pb decinormaliam tirpale yra 0,091 volto. Sumažėjus Pb ionų koncentracijai 10 sykių, Pb išlydžio potencialas padidės 0,029 volto (pagal Nernsto formulę). Taigi, kad Pb išlydžio potencialas padidėtų 0,091 volto, reikia kad Pb ionų koncentracija sumažėtų 1000 sykių, vadinasi, kad ta koncentracija pasidarytų 0,0001 N. (Dalykas tas, kad  $0,091 = 0,029 \lg \frac{0,1}{x}$ )

Cia mes turime koncentracijos celės formulę. Iš tos formulės seka  $\frac{0,091}{0,029} = 3 = \lg \frac{0,1}{x}$  ir  $\frac{0,1}{x} = 10^3$  arba  $x = 10^{-4} = 0,0001$ )

Taigi patiekus šitą Pb ionų koncentraciją ant Pb katodo bus deponuojami abu metalai Pb ir Ni. Mes čia ignoruojame tą viršolį, kuris reikalingas išlydinant Ni ant Pb katodo.)

Iš viso to kas čia pasakyta aišku, kad galima taip parinkti dviejų metalų ionų koncentracijas ir pavartoti tokią srovę, kad iš sykių abu metalai bus išlydinami ant katodo. Vadinasi, elektrolitiniu būdu galima gaminti metalų mišinius ir jų lydinius.

(Su metalų deponavimu ant katodo yra ankštai susijęs metalų elektrolitinis perskyrimas. Paaiškinsime ir šitą klausimą pavyzdžiu. Sudarome mišinį iš tokių  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  ir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalų, kad Zn, Cu ir H ionų koncentracijos būtų normalinės. Šito tirpalo sieros rūkšties skylimo potencialas bus  $E_0^{\text{SO}_4} - E_0^{\text{H}} = 1,94$  (žiūr. potencialų lentelę).  $\text{CuSO}_4$  skylimo potencialas čia bus  $E_0^{\text{SO}_4} - E_0^{\text{Cu}} = 1,94 - 0,3448 = 1,5952$ , apskritai 1,6 voltų. Galop  $\text{ZnSO}_4$  skylimo potencialas čia bus  $E_0^{\text{SO}_4} - E_0^{\text{Zn}} = 1,94 - (-0,7581) = 2,6981$  voltų, apskritai 2,7 voltų. Taigi, jeigu mes į mūsų tirpalą įkišime du Pt elektrodus ir prijungsime tuos elektrodus prie vieno akumuliatoriaus, kurio elektrovaromoji jėga sakysime iš pradžios 2 V., tai iš tirpalo bus išlydinami tik Cu ionai, nes pridėtas voltažas yra truputį

didesnis kaip sieros rūkšties skylimo potencialas ir žymiai mažesnis kaip  $\text{ZnSO}_4$  skylimo potencialas. Čia H ionai nebus išlydinami todėl, kad Cu ionų išlydžio potencialas yra žymiai žemesnis kaip H ionų išlydžio potencialas. Bet vykstant elektrolizei Cu ionų koncentracija nuolat mažėja ir todėl Cu ionų išlydžio potencialas vis artinasi prie H ionų išlydžio potencialo, bet mūsų sąlygomis to H ionų išlydžio potencialo negali pasiekti, nes jeigu pasiektų, tai būtų toki Cu ionų koncentracija, prie kurios Cu išlydžio potencialas būtų lygus 0. Vadinasi,

$$0,3448 + 0,029 \lg C_{\text{Cu}} = 0,$$

$$\text{iš kur seka: } \lg C_{\text{Cu}} = - \frac{0,3448}{0,029} = - 12.$$

Taigi  $C_{\text{Cu}}$  turėtų pasiekti vertę  $10^{-12}$ . Todėl prijungę prie tokio tirpalo 1 akumuliatorių mes galime elektrolitinio proceso eigą be rūpesčio palikti. Veikiant akumuliatoriui, jo voltažas krinta ir, sakysime, nukris iki 1,83 voltų. Dabar pas mus jau bus nebe  $[\text{Cu}'] = 1$ , o daug mažesnė, ir tai koncentracijai atitiks didesnis skylimo potencialas kaip 1,6. Vadinasi, mes galime pasakyti, kad Cu ionų koncentracija dėl elektrolizės mūsų tirpale sumažėjo tiek, kad  $\text{CuSO}_4$  skylimo potencialas padidėjo nuo 1,6 iki akumulatoriaus nukritusio voltažo 1,83 voltų. Atsimindami, kad čia ant katodo išlydinami Cu ionai, o ant anodo  $\text{SO}_4$  anionai, mes galime parašyti skylimo potencialui tokią lygtį:  $1,83 = E_0^{\text{SO}_4} - 0,029 \lg C_{\text{SO}_4} - (E_0^{\text{Cu}} + 0,029 \lg C_{\text{Cu}})$ . Bet kadangi  $E_0^{\text{SO}_4} - E_0^{\text{Cu}} = 1,6$  (apytikriai), tai

$$1,83 - 1,60 = 0,23 = -0,029 \lg C_{\text{SO}_4} - 0,029 \lg C_{\text{Cu}}.$$

Kadangi čia sieros rūkšties koncentracija nesikeičia, nes H neišlydinamas, tai ir  $\text{SO}_4$  anionų koncentracija pasilieka lygi 0,5, nes mes čia turime molinį sieros rūkšties tirpalą. Tai gi mes turime:

$$0,23 + 0,029 \lg 0,5 = 0,22 = -0,029 \lg C_{\text{Cu}},$$

$$\text{ir iš čia: } \lg C_{\text{Cu}} = - \frac{0,22}{0,029} = - 7,6.$$

Taigi  $C_{\text{Cu}}$  bus lygus  $10^{-7,6} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ . Tai tiek pasiliks mūsų tirpale Cu gr. ionų, jeigu mes elektrolizei leisime eiti kol akumulatoriaus elektrovaromoji jėga nenukris iki 1,83 voltų.  $2,5 \cdot 10^{-8}$  gr. ionų Cu reiškia  $2,5 \cdot 10^{-8} \cdot 63 \cdot 1000 =$

$=1,58 \cdot 10^{-3}$  miligramų Cu 1 litre tirpalo. Atskiriant Cu nuo Zn kitais cheminiais analitiniais metodais tokio didelio tikslumo pasiekti negalima. )

Zodžiu, prisilaikant tam tikrų sąlygų galima metalus perskirti elektrolizu. Pavyzdžiui galima ištirpinti rūkštyje mišinį ir paskui elektrolizu atskirti Zn nuo Cu kaip jau čia buvo aprašyta. Savaimi suprantama, kad ir atbulai, galima tuo pačiu laiku išlydyti du arba net tris metalus ant katodo ir paruošti elektrolizu tam tikrą metalų lydinį. Ir šiuo atveju reikia parinkti tų metalų druskų tirpalų tam tikras koncentracijas, atsižvelgiant į metalų normalinius potencialus ir į lydinio potencialą. Toki elektrolitinė metališkų lydinų gamyba turi nemažos reikšmės šių dienų technikai.

Elektrolizo procesams vandens tirpaluose turi didelės reikšmės  $[H^+]$ . Jeigu mes turime šarminių arba žemės šarminių metalų druskų tirpalus, tai elektrolizuojant tokį tirpalą ant katodo išsilydina tik  $H_2$ , nes šarminių ir žemės šarminių metalų potencialai yra daug žemesni, kitaip sakant, daug neigiamesni kaip  $H_2$  potencialas net ir neitraliame tirpale, kuriame  $[H^+] = 10^{-7}$ . Aišku, kad čia  $H_2$  yra pirminis elektrolizo produktas. Anksčiau buvo manoma, kad tai yra antrinis produktas, būtent, kad iš pradžios išsilydina šarminis arba žemės šarminis metalas ir jau tas metalas reaguodamas su vandeniu atpalaiduoja  $H_2$ . Tiesa, elektrolizuojant šarminio metalo druskos tirpalą, jo ionų koncentracija katodo srityje smarkiai didėja, bet visgi negali pasiekti to didumo, prie kurio šarminio metalo potencialas pasidarytų teigiamesnis kaip  $H_2$  potencialas.

Antra vertus, jeigu mes paimsime Zn druskos tirpalą  $ZnSO_4$ , tai ant katodo išsilydina tik Zn ir paprastai nei pėdsako  $H_2$ , nepaisant to, kad Zn potencialas yra žymiai neigiamesnis kaip  $H_2$  potencialas. Bet čia jau mes turime reikalo su komplikacija. Jau buvo paminėta, kad  $H_2$  išlydžio normalinis potencialas yra 0 tik išlydinant  $H_2$  ant katodo iš platinos Pt (ir tai nevisiškai 0, o šiek tiek žemesnis kaip 0), nes tokio-  
mis sąlygomis  $H_2$  ionizacija yra maždaug apgrėžiamas procesas. Turint elektrodus iš plynos Pt, arba iš kitų metalų,  $H_2$  ionizacijos procesas nebeapgrėžiamas ir reikalingas tam tikras

viršvoltažas, kad išlydyti  $H_2$  dujų formoje. Šitas viršvoltažas smarkiai žemina  $H_2$  išlydžio potencialą. Kada katodas iš Zn (o elektrizuojant stiprų  $ZnSO_4$  tirpalą ir Pt katodas tuojau apsitraukia Zn filmu), tai tas viršvoltažas itin didelis, būtent  $-0,78$  voltų. Vadinas, esant net normalinei  $[H^+]$ ,  $H_2$  išlydžio potencialas bus jau  $-0,78$  volto, o jeigu mes turime neutralų tirpalą, tai tas išlydžio potencialas bus  $-0,78 + 0,059 \lg 10^{-7} = -0,78 - 0,413 = -1,193$  voltų, o Zn išlydžio potencialas, kada  $[Zn^{++}]$  normalinė  $-0,76$  volto. Išlydinant Zn  $[Zn^{++}]$  katodo srityje smarkiai mažėja. Bet kad pasiekti  $H_2$  išlydžio potencialą, tai  $[Zn^{++}]$  turės tiek sumažėti, kad jokiais analitiniais metodais nebegalima bus Zn konstatuoti. Vadinas, Zn bus išlyditas, praktiškai kalbant, visai.)

Kada mes turime metalą žymiai teigiamesnį kaip  $H_2$ , sakysime Cu, tai jeigu  $[Cu^{++}]$  nepermaža, išsilydina iš pradžios Cu, bet ilgainiui kartu su Cu ant katodo išsilydina ir  $H_2$ . Pavyzdžiui, jeigu mes turime tokį  $CuSO_4$  tirpalą, kurio  $[Cu^{++}]$  normalinė ir jeigu prie to tirpalo pridėta sieros rūkštis tiek, kad ir  $[H^+]$  yra normalinė, tai Cu išlydžio potencialas bus  $+0,347$  (žiūr. potencialų lentelę), o  $H_2$  išlydžio potencialas 0. Taigi elektrolizuojant čia iš pradžios ant katodo bus išlydinamas tik Cu. Bet  $[Cu^{++}]$  mažės ir einant Nernsto formule Cu išlydžio potencialas mažės ir galop tasai potencialas gali pasidaryti lygus  $H_2$  išlydžio potencialui. Tada kartu su Cu ant katodo bus išlydinamas ir  $H_2$ . Toliau  $[Cu^{++}]$  gali tiek sumažėti katodo srityje, kad Cu išlydžio potencialas pasidarys neigiamesnis kaip  $H_2$  išlydžio potencialas ir jau bus išlydinamas tik  $H_2$ .

Aišku, kad išlydinant metalus ant katodo elektrolitinio proceso našumas bus juo mažesnis, juo smarkiau išlydžio procese dalyvauja  $H_2$ . Šią našumą mes galime išreikšti tokiu santykiu:

faktinas vario kiekis ant katodo

teoretinis vario kiekis ant katodo (pagal Faraday'jaus dėsni).

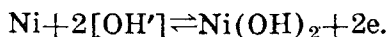
---

\*) [ ] žymima ionų ir kitokių medžiagų koncentracija. Ionų teigiami išlydziai žymimi + arba taškais, o neigiami — arba kabliukais.

Jeigu elektrizuojančią druskos tirpalą visiškai neišsilydina  $H_2$ , o išsilydina tik metalas, tai tokio proceso našumas yra 1 (100%). Taigi aišku, kad norint turėti kiek galima didesnę srovės našumą, reikia paruošti tokį metalo druskos tirpalą, kad  $[H']$  būtų kiek galima mažesnė ir tuo pačiu laiku reikia kiek galima smarkiau maišyti tirpalą elektrolizo metu, išlyginant šiek tiek tuo maišymu metalo jonų koncentracijos nuostolius katodo srityje.

Paimsime dar vieną pavyzdį, būtent  $NiSO_4$  tirpalą, parūštinant sieros rūkštimi. Sakysime tirpalas toks, kad  $[N'] = 1$  ir  $[H'] = 1$ . Tada Ni potencialas yra  $-0,22$ , o  $H_2$  potencialas turėtų būti 0. Bet jeigu katodas iš Ni, tai  $H_2$  išlydžiui ant tokio katodo reikalingas viršvoltažas  $-0,21$ . Vadinasi,  $H_2$  potencialas šituose atvejuose yra teigiamesnis kaip Ni potencialas ir todėl elektrolizuojant tokį tirpalą ant katodo išsilydins beveik išimtinai  $H_2$ . Todėl srovės našumas bus čia labai mažas. Jeigu gi mes to paties  $NiSO_4$  paimsime neutralų tirpalą, tai iš pradžių ant katodo bus išlydinamas beveik išimtinai Ni, paskum šiek tiek bus išlydinamas ir  $H_2$ . Dalykas tas, kad neutraliam tirpale  $H_2$  potencialas yra  $-0,41$ , o viršvoltažas, kaip jau mes matėme  $-0,21$ . Taigi neutraliam tirpale  $H_2$  išlydžio potencialas bus apie  $+0,62$  volto, vadinasi bus žymiai didesnis negu potencialas, reikalingas Ni išlydinti. Taigi elektrolizuodami neutralų Ni tirpalą, mes turėsime itin didelį srovės našumą.

Bet čia pasirodo nauja komplikacija. Jeigu  $[H']$  žema ir  $H_2$  visgi šiek tiek išsilydina, tai katodo srityje ta  $[H']$  mažėja ir einant vandens ionizacijos sandauga  $[H'][OH'] = \text{constant}$ , atitinkamai didėja  $[OH']$ . Tada katodo srityje lengvai vyksta reakcija:



Kitaip sakant, katodo srityje susidaro Ni hidroksidas, kuris ir deponuojasi ant katodo kartu su Ni. Mes gauname ant katodo ne glyną metalą, o kempinės pavidalę ir net miltelių pavidalę, kurie bira nuo katodo ant elektrolitinės tynės dugno. Vadinasi, iš vienos pusės elektrolitinėse tynėse reikia turėti kiek galima žemesnę  $[H']$ , kad neišsilydintų kartu su metalu ir  $H_2$ , o iš antros pusės ta  $[H']$  turi būti ne per maža, kad

kartu su metalu ant katodo neišsilydintų metalo hidroksidas arba bazinė druska. Savaiame aišku, kad silpni druskų tirpalai yra labai palankūs metalų hidroksidų susidarymui. Už tat elektrolizei dažniausiai imami stiprūs tirpalai, ypač metalams, kurie potencialų lentelėje stovi aukščiau  $H_2$ .

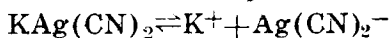
Šia proga paminėsime, kad elektrolizuojant Ni druską tokiam tirpale, kuriame  $[H^+]$  yra  $10^{-5,8}$ , kartu su Ni deponuojasi ant katodo ir  $H_2$  ir sudaro Ni hidridą, savotišką junginį tarp Ni ir H. Elektrolizuojant normalų  $NiSO_4$  tirpalą net ir silpnomis srovėmis susidaro toks hidridas. Smits matavo potencialą  $Ni|NiSO_4$  ir gavo  $-0,194$ . Bet ilgainiui tas po-

1 N

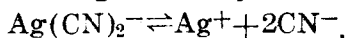
tencialas nusmuko iki  $-0,35$  volto. Smits įrodė, kad elektrolizuojant Ni katodas apsitraukia Ni hidridu. Vadinasi, potencialas  $-0,194$  liečia liuosą nuo  $H_2$  nikelj.

Kai kurių metalų iš jų druskų vandens tirpale elektrolizuojant aplamai negalima gauti todėl, kad tokiems metalams negalima pagaminti tirpalų, kuriuos jų ionų koncentracija būtų bent normalinė.

Už vis dažniau deponuojant metalus elektrolizuojant ant katodo (ir metalų lydinius) vartojamos kompleksinės druskos. Pavyzdžiui, išlydinant ant katodo sidabrą, už vis geriau paimti  $KAg(CN)_2$  tirpalą. Šita kompleksinė druska, kaip ir visos kompleksinės druskos disociuoja:



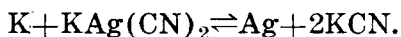
ir kompleksinis anionas irgi disociuoja:



bet tai silpna disociacija. Vadinasi tokių kompleksinių druskų tirpaluose išlydomo metalo ionų koncentracija yra labai maža. Bet visgi vienas iš geriausių būdų gauti ant katodo plyną metalą elektrolizuojant to metalo kompleksinės druskos tirpalą. Kame gi dalykas? Kadangi metalo ionų koncentracija labai žema, tai išlydinant katodo srityje šitie ionai tuojau išsėmiami, bet kompleksinių anionų disociacija tuojau juos ir atstato, nes ta disociacija yra akimirkos procesas. Todėl galiu gale išlydinamas visas metalas ant katodo. Kadangi metalo ionų koncentracija žema, tai savaimi suprantama, kad kartu išlydinama ir daug  $H_2$  ir todėl srovės našumas čia visuomet

žymiai mažesnis už vieną (metalo išlydis žymiai apsilenkia su Faraday'jaus dėsniu). Už tat gaunamas gražus plynas metalas beveik be struktūros. Elektrolizuoti reikia pakankamai stipriomis srovėmis, kad metalo išlydis eitų greitai, bet ir nepergreitai. Dėl  $H_2$  išlydžio poliarizacija čia itin didelė.

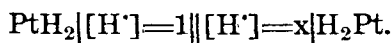
Pastaraisiais laikais Dean ir Cheng, pasirėmę savo eksperimentais, pareiškė nuomonę, kad elektrolizuojant kompleksines druskas pirminis produktas ant katodo yra neigiamesnis metalas, o teigiamesnis metalas yra antrinis produktas. Žodžiu, elektrizuojant  $KAg(CN)_2$  visų pirma išsilydina ant katodo K ir jau tas išlydintas K reaguoja su kompleksine druska:



Tenka pasakyti, kad šitoks proceso aiškinimas labiau sudera su visgi itin geru kompleksinių druskų elektrolizo našumu.

Mes čia gan smulkiai išdėstėme metalų elektrolitinio deponavimo teoriją, atsižvelgiant į potencialų lentelę ir ignoruodami įvairias komplikacijas, kaip poliarizacija, viršvoltažas, pasyvumas. Prie šitų dalykų mes grįšime vėliau ir tada atitinkamai papildysime elektrolitinių procesų teoriją.)

Dabar mes užsiimsime  $[H']$  klausimu, kuris, kaip jau mes matėme, turi didelės reikšmės elektrolitiniams procesams ir ne mažesnės reikšmės visai eilei chemiškų ir fiziologinių reakcijų. Už vis tiksliau ir už vis geriau ta  $[H']$  nustatoma matuojant elektrovaromąją jėgą koncentracijos celės, sudarytos iš standartinio  $H_2$  elektrodo ir iš to tirpalo, kuriam reikia nustatyti  $[H']$ . Į šitą tirpalą irgi įkišamas  $H_2$  elektrodas. Vadinausi, mes matuojame elektrovaromąją jėgą tokios celės:



Kadangi čia vienam elektrolitui  $[H']=1$ , tai tos koncentracijos celės elektrovaromoji jėga  $E=0,059 \lg \frac{1}{[H']}$ . Taigi, išmatavę elektrovaromąją jėgą, mes pagal šitą formulę apskaitysime  $[H']$ . Nustatydami tokiu būdu  $[H']$  neitraliame tirpale, gausime  $10^{-7}$ . Dažnai mes turėsime tokius didelius neigiamus skaičius. Kadangi nepatogu turėti reikalo su tokiais skai-

čiais, tai elektrochemikai priėmė fiziologų pasiūlymą charakterizuoti tirpalą ne  $[H^+]$ , o tam tikra funkcija pH, priėmus

$\lg \frac{1}{[H^+]} = \text{pH}$ . Kadangi neutraliam tirpalui (ir vandeniui)

$\lg \frac{1}{[H^+]} = +7$ , tai ir  $\text{pH} = 7$ .

Jeigu mes, kaip tai laboratorijos praktikoje dažniausiai būna, sukombinuosime tiriamąjį elektrolitą, į kurį įkištas  $H_2$  elektrodas, su kalomelio elektrodu, tai tokios celės elektrovaromoji jėga bus:

$$E = 0,059 \lg \frac{1}{[H^+]} + 0,282,$$

nes potencialų skirtumas tarp normalinio kalomelio elektrodo ir standartinio  $H_2$  elektrodo yra 0,282 volto. Vadinasi, mes galime įkišti į tirpalą  $H_2$  elektrodą ir sukombinuoti jį su normaliniu kalomelio elektrodu, įterpus tarp kalomelio elektrodo ir tiriamo tirpalo sotų KCl tirpalą, kad eliminuoti skysčių kontakto potencialą. Išmatavę tokios galvaninės kombinacijos elektrovaromąją jėgą mes iš formulės  $E = 0,059 \lg \frac{1}{[H^+]} + 0,282$  apskaitysime  $\lg \frac{1}{[H^+]} = \text{pH}$ .

Sekanti lentelė rodo, kaip pareina šita funkcija pH kai kurioms rūkštims ir šarmams nuo jų koncentracijos.

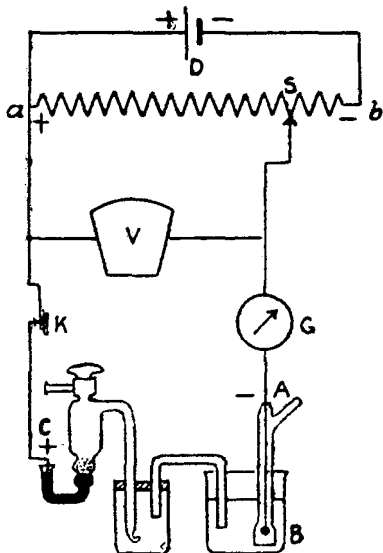
$C_H$  ir pH vertės paprastų rūkščių ir bazių.

| Tirpinys   | Koncentracija | $C_H$                 | pH    |
|------------|---------------|-----------------------|-------|
| HCl        | 1 N           | $8 \cdot 10^{-1}$     | 0,1   |
| HCl        | 0,1 N         | $8,4 \cdot 10^{-2}$   | 1,07  |
| HCl        | 0,01 N        | $9,5 \cdot 10^{-3}$   | 2,02  |
| NaOH       | 1 N           | $0,9 \cdot 10^{-14}$  | 14,05 |
| NaOH       | 0,1 N         | $0,86 \cdot 10^{-13}$ | 13,07 |
| NaOH       | 0,01 N        | $0,76 \cdot 10^{-13}$ | 12,12 |
| $CH_3COOH$ | 0,1 N         | $1,36 \cdot 10^{-3}$  | 2,87  |
| $NH_4OH$   | 0,1 N         | $5,4 \cdot 10^{-12}$  | 11,27 |

Taigi pH funkcija išreiškiama teigiamais skaičiais. Mažesni skaičiai atitinka didesnes  $[H^+]$ , o didesni skaičiai mažesnes  $[H^+]$ .



Kadangi su  $H_2$  elektrodu labai tiksliai galima nustatyti  $[H^+]$ , tai tasai elektrodas yra labai geras indikatorius alkali-metrijos ir acidimetrijos srityje, ypač kada tenka neitralli-zuoti nudažytus skysčius. Taigi, pasirėmęs tuom, Hildebran-das pasiūlė elektrometrinį titravimo būdą, kurio schemą at-vaizduoja 35 pieš. Mes čia turime potenciometro schemą. Pa-kankamai didelė varža ab uždaryta akumuliatorium D. Prie



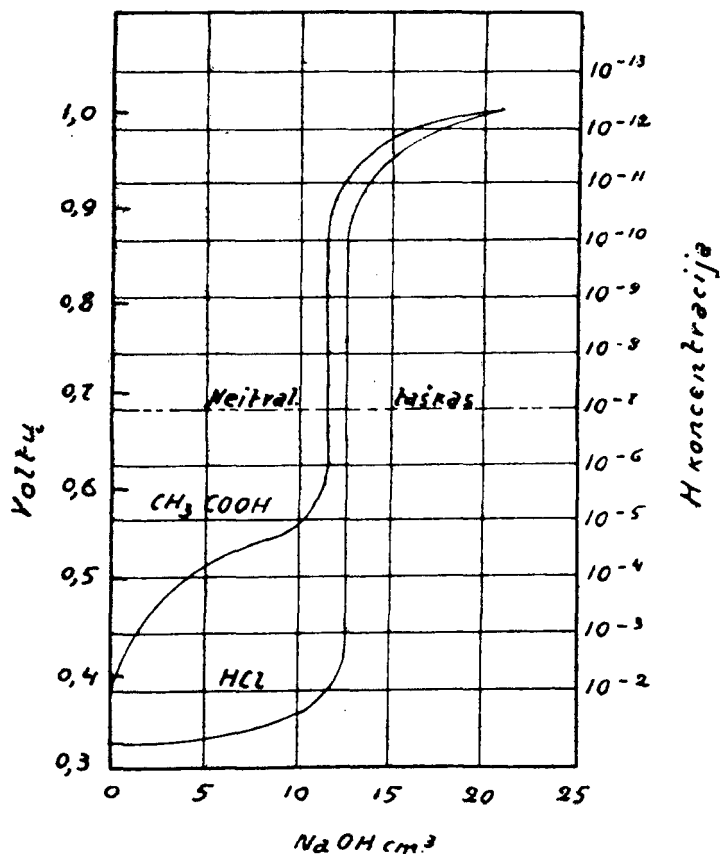
35 pieš.

tos varžos atšakos prijungta gal-  
vaninė celė, sudaryta iš normali-  
nio kalomelio elektrodo C ir iš  
tiriamo tirpalo B. Indas B ir  
kalomelio elektrodas C sujung-  
ti sifonais su trečiuoju vidu-  
riniu indu, kuriame randasi so-  
tus KCl tirpalas. Šita galvani-  
nė celė prijungta prie varžos  
atšakos per galvanometrą G ir  
be to prie tos pačios atšakos  
prijungtas precizijos voltmetras,  
kuris teikia galimybės atskai-  
tyti potencialo nuopolį, sakysime  
su tikslumu iki 1 milivolto. Į  
tirpalą inde B, kuriam reikia  
nustatyti  $[H^+]$ , įkištas  $H_2$  elek-  
trodas. Jeigu prijungus prie  
atšakos aS, galvanometras G  
rodo srovę, tai keičiama kontak-

to padėtis S ant varžos tol, kol galvanometras parodys nulinę  
srovę, reiškia kol galvaninės celės elektrovaromoji jėga nepa-  
sidarys lygi potencialo nuopoliui per varžos atkarpą aS. Šitas  
potencialo nuopolis atskaitomas precizijos voltmetru V. Jeigu  
mums reikia titruoti kokios nors rūkšties tirpalą inde B, tai  
mes iš biuretės leidžiame į šitą tirpalą standardizuotą šarmo  
tirpalą. Pridėję vieną kitą kub. cm. šarmo tirpalo uždarome  
galvaninės celės tinklą raktuku K ir keisdami kontakto S pa-  
dėtį surandame nulinę padėtį. Atskaitome voltmetru elektrova-  
romąją jėgą. Pridedame vėl naujo šarmo porciją ir vėl suran-  
dame elektrovaromąją jėgą ir t. t. Ši operacija kartojama tol,  
kol pasiekama elektrovaromoji jėga, kuri atitinka neitraliza-

cijos tašką, t. y.  $[H^+]=10^{-7}$ . Šią elektrovaromąją jėgą mes surandame iš virš duotos formulės:  $E=0,059 \lg \frac{1}{[H^+]} + 0,282 = 0,059 \lg \frac{1}{10^{-7}} + 0,282 = 0,413 + 0,282 = 0,695$  volto. Taigi šita elektrovaromoji jėga atitinka neutralizacijos tašką.

(Pagal šią formulę mes apskaitome  $[H^+]$  ir pH tirpale B prieš titravimą ir kiekvieną sykį pridėję tam tikrą kiekį šarmo. Atidėdami  $\text{cm}^3$  pridėto šarmo abscisėmis, o elektrovaromąją jėgą ordinatėmis, mes išreiškiame santykius grafiškai ir gauname kreives, kurių pavyzdžius atvaizduoja 36 pie-



36 pieš.

šinys. Tai liečia tos pačios koncentracijos HCl ir  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tirpalų titravimą. Ordinatėmis iš vienos pusės atidėta elektro-

varomoji jėga voltais, o iš kitos pusės  $[H']$ . Neutralizacijos taškas, kuris atitinka elektrovaromąją jėgą 0,695 V. išreikštas čia gulščia linija punktyru ( $[H'] = 10^{-7}$ ). Abidvi kreivės rodo, kad pasiekus ekvivalentiškumo tašką jos smarkiai lūžta. Abidvi kreivės nuo įlūžimo vietos beveik stačiai kyla aukšty. Be to iš diagramos aišku, kad prie tos pačios rūkščių koncentracijos pradžios elektrovaromoji jėga acto rūkščiai (virš 0,4 V.) žymiai didesnė kaip druskos rūkščiai (0,33 V.). Tai suprantama, nes prie tos pačios koncentracijos acto rūkštis yra daug mažiau disociuota negu HCl ir todėl acto rūkštis tirpale  $[H']$  yra daug mažesnė negu HCl tirpale (taip ir išeina iš viršum duotos elektrovaromosios jėgos formulės). Be to, pridėdant šarmo, iš pradžios acto rūkšties rūkštumas keičiasi daug smarkiau negu HCl rūkštumas. Tai pareina nuo to, kad acetato ionas  $CH_3COO'$  mažina acto rūkšties rūkštumą. Acto rūkšties disociacija:  $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO' + H'$ . Konstanta  $K_a = \frac{[H'] [CH_3COO']}{[CH_3COOH]}$  rodo, kad didėjant  $[CH_3COO']$  turi mažėti  $[H']$ , t. y. turi mažėti rūkštumas, o pridėdant šarmo, t. y. titruojant, susidaro  $CH_3COO Na$ , kuris yra daug smarkiau disociuotas kaip acto rūkštis. Vadinas, pridėdami šarmo mes smarkiai didiname  $[CH_3COO']$  ir atitinkamai mažiname  $[H']$ , t. y. mažiname rūkštumą.

Aišku, kad vertikalinių kreivių dalių vidurys atitinka tokį tirpalą, kuriame mes turime ekvivalentingus kiekius šarmo ir rūkšties. Šitas vertikalės dalies vidurys dėl HCl atitinka  $[H'] = 10^{-7}$ , kaip matyti iš 36 pieš. diagramos, o dėl  $CH_3COOH$  kreivės vertikalės dalies vidurys atitinka  $[H'] = 10^{-8.5}$ . Vadinas, šitoje padėtyje mes turime hidroksilo ionų perteklių, būtent  $[OH'] = 10^{-5.5}$ . Taigi pasiekus titravimo galą, mes turime čia šarminę reakciją. Tai visai atitinka mums žinomus faktus. Na-acetato tirpalai šiek tiek hidrolizuoti ir reiškia šarminę reakciją.

Sia proga pabrėšime, kad H elektrodas turi didelės reikšmės šių dienų analitinei chemijai, nes tiekia progos aiškiai nustatyti ribas pH, kuriose vyksta precipitacijos ir perskyrimo reakcijos. Be to, pastaraisiais laikais elektrometrinis titravimas vis labiau ir labiau taikomas kai kuriems industrijos procesams kontroliuoti.

Trumpai čia dar paminėsime, kad yra dar konduktometri-  
nis titravimas. Titruojamas, sakysime, rūkšties tirpalas įpilia-  
mas į varžos indą ir Wheatstone'o tiltu nustatoma varža arba  
tiesiog ant Wheatstone'o tilto šakelės atskaitoma kontakto pa-  
dėtis, kuri atitinka tono minimumui telefone. Pridedamas vie-  
nas kitas kūb. cm. šarmo, sumaišoma ir vėl atskaitoma varža  
arba minimum tono padėtis ir t. t. ir t. t. Pridėdami prie  
rūkšties tirpalo šarmo, mes pridėdame hidroksilo ionų ir su-  
rišame jais dalį H ionų, t. y. dalį greičiausių ionų. Todėl pri-  
dedant šarmo, varža iš pradžios didėja ir pasiekia tam tikrą  
maksimumą, kuris atitinka neitralizacijos tašką. Šią tašką  
peržengus ir pridėdant toliau šarmo, varža vėl mažėja, todėl  
kad dabar susidaro vis didesnis ir didesnis perteklius hydro-  
ksilo ionų, kurie irgi pasižymi dideliu greitumu. Vadinasi, lai-  
dumas ima didėti, tai reiškia, kad varža ima mažėti.

Atidėdami abscisėmis pridėto šarmo kūb. cm. skaičių, o  
ordinatėmis nustatytą varžą arba atskaitytą ant Wheatstone'o  
tilto škalės minimum tono padėtį, mes gausime kreivę su  
maksimumu, kuris atitinka neitralizacijos tašką.

Mes jau anksčiau nurodėme didelę reikšmę  $[H']$ , kitaip  
sakant, funkcijos pH, elektrolitiniam metalų nusodinimui ir  
perskyrimui. Mes matėme, kad  $[H']$  turi būti kiek galima  
žemesnė, bet ne permaža, ir be to, dar pastovi. Šitos sąlygos  
turi reikšmės ir visai eilei kitų procesų. Taigi dažnai svarbu  
elektrolizuojant turėti nuolatinės  $[H']$  tirpalus. Tai pasiekia-  
ma pridėdant prie elektrolizuojamo tirpalo vadinamų agentų -  
stabdžių. Tokie tirpalai vadinasi tirpalais buferiais — iškrep-  
tas vokiečių žodis Puffer, reiškia kamštis (tarytum kamštis,  
kuris neleidžia H ionams išeiti).

Tirpalų - buferių teorija yra labai paprasta. Jeigu mes  
prie tyro vandens pridėsime tik lašą rūkšties tirpalo, tai žy-  
miai padidinsime  $[H']$  ir vanduo tuojau parodys rūkščių reak-  
ciją. Pridėję šarmo tirpalo lašą prie vandens, mes žymiai pa-  
didinsime  $[OH']$  ir suteiksime vandeniui šarminę reakciją. Va-  
dinasi, vanduo, nors amfoterinis kūnas, nesugeba neitralizuoti  
nei pėdsakų šarmo arba rūkšties. Sakoma, kad vanduo neturi  
rūkštumo arba šarmingumo likučių. Todėl suprantama, kad  
labai sunku chemiškai tyrą vandenį paruošti ir užlaikyti, nes

iš oro patenka į jį ne tik dujos, kurios suteikia vandeniui tuo-  
jau tam tikrą rūkščių arba šarminę reakciją, bet ir kietos da-  
lelės dulkių pavidale.

Bet jeigu mes paruošime mišinį iš kokios nors silpnos rūkšties tirpalo ir tos rūkšties druskos arba iš tirpalo kokios nors silpnos bazės ir tos bazės druskos, tai mes turėsime tirpalą su tam tikru šarmingumo arba rūkštumo rezervu. Tokie tirpalai, pridėdami prie jų šarmo ar rūkšties, automatiškai atstato savo pirminę  $[H']$  arba  $[OH']$ . Tegu silpna rūkštis bus HA, o tos rūkšties druska bus MeA. Pridėdami prie tokios rūkšties ir jos druskos tirpalo kokios nors rūkšties, mes pridėdami H ionų ir turime reakciją:  $A' + H' = HA$ ; o pridėdami šarmo arba hidroksilo ionų mes turime reakciją:  $HA + HO' = H_2O + A'$ . Iš tų dviejų lygčių aišku, kad  $[HA]$  turi būti lygi  $[A']$ , jeigu mes norime turėti tirpalą su tam tikru rūkštumo arba šarmingumo rezervu.

Rūkšties ionizacijos  $HA \rightleftharpoons H' + A'$  konstanta yra  $K_a = \frac{H' [A']}{[HA]}$ . Bet kadangi  $[A'] = [HA]$ , tai  $[H'] = K_a$ .

Vadinasi, tokio tirpalo  $[H']$  turi būti lygi silpnos rūkšties ionizacijos konstantai. Paruoštas prisilaikant šitos sąlygos tirpalas sugebės tam tikrose ribose neutralizuoti pridėtą šarmą arba rūkštį, nekeisdamas ar  $[H']$  ar  $[OH']$ . Tai bus tirpalas su tuo pačiu šarmingumo ir rūkštumo rezervu. Prisilaikant nurodytos čia taisyklės, Sörensen ir kiti rūpestingai nustatė visą eilę tirpalų-buferių, kurie charakterizuojausi tam tikru dydžiu pH. Šitas dydis tirpalams - buferiams nustatomas Hildebrando metodu (žiūr. 35 pieš.) taip pat, kaip nustatoma  $[H']$ , būtent: įpilama į indą B tirpalo - buferio, sujungiama tas tirpalas su kalomelio elektrodu per tarpinį sotaus KCl tirpalo indą ir, įkišus į tirpalą - buferį H elektrodą, matuojama elektrovaramoji jėga. Duodame čia lentelę kai kurių tirpalų - buferių su jų pH vertėmis.

| pH  | Kubinių cm. skaičius                   |                        |
|-----|----------------------------------------|------------------------|
|     | 0,2 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | 0,1 M citrinos rūkštis |
| 2,2 | 0,4                                    | 19,6                   |
| 3,0 | 4,11                                   | 15,89                  |
| 4,0 | 7,71                                   | 12,29                  |
| 5,0 | 10,30                                  | 9,70                   |
| 6,0 | 12,63                                  | 7,37                   |
| 7,0 | 16,47                                  | 3,53                   |
| 8,0 | 19,45                                  | 0,55                   |

Taigi norėdami paruošti elektrolitiniam metalų nusodinimui tam tikros [H'] tirpalą, mes galime pasinaudoti panašių tirpalų - buferių lentele. Mes į indą B įpilame (žiūr. 35 pieš.) tam tikrą tirpalą - buferį, kuris charakterizuojasi tam tikru dydžiu pH. Į kitą tokį pat indą mes įpilame titruojamąjį tirpalą. Sujungiame tuos abudu indu tarpiniu indu su sočiu KCl tirpalu. Į indus su tirpalu - buferiu ir su titruojamu tirpalu įkišame H elektrodus ir sujungiame tuos elektrodus per galvanometrą su varža ab (35 pieš.). Prie titruojamo tirpalo pridedame iš biuretės keletą lašų ar tai šarmo, ar tai rūkšties standardizuoto tirpalo ir atskaitome galvanometro atsilenkimą. Pridedame vėl keletą lašų iš biuretės prie titruojamo tirpalo ir vėl atskaitome galvanometro atsilenkimą ir t. t., kol nebus pasiekta galvanometro nulinė padėtis. Tada mūsų titruojamo tirpalo [H'] bus ta pati kaip paimto iš lentelės tirpalo-buferio. Aišku, kad tuo būdu mes galime paruošti bet kurios [H'] tirpalus taip, kad ta koncentracija nesikeis pridedant šarmo tam tikrose ribose.

Kadangi atliekant titravimą su nudažytais indikatoriais, tų indikatorių spalva pareina nuo [H'], tai suprantama, kad tirpalai - buferiai labai plačiai taikomi tokiais atsitikimais.

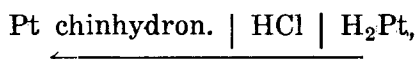
Atliekant nurodytus čia elektrometrinius titravimus ir nustatant kai kuriuos potencialus galima vieton standartinio H elektrodo dažnai naudotis labai paprastu ir labai patogiu chinhydrono elektrodu, pasiūlytų Bilmano (Am. Chem. Phys. 15, 109 ir 16, 329, 1921). Chinhydronas yra chinono ir hydrochinono molekulinis junginys:



Mes galime paruošti šito molekulinio junginio sotų tirpalą vandeny, kaip seka. Mes ruošiame molinį tirpalą chinono alkoholy ir hydrochinono taip pat alkoholy. Abidvi šitos medžiagos gerai tirpsta alkoholy. Sumaišę tuos tirpalus mes išpiliame juos į šaltą vandenį, kuriame chinhydronas tirpsta mažai. Tokiu būdu mes gauname 0,005 molinį tirpalą chinhydrono vandeny. Mes čia turime pusiausvirą  $C_6H_4O_2 + H_2 \rightleftharpoons C_6H_6O_2$ . Pusiausvi-

$$\text{ros konstanta } K = \frac{[C_6H_6O_2]}{[C_6H_4O_2] \cdot [H_2]} = \frac{1}{[H_2]},$$

nes  $[C_6H_6O_2] = [C_6H_4O_2]$ . Taigi mes tokiu būdu gauname tirpalą su tam tikra pastovia  $[H_2]$  arba su tam tikru pastoviu  $H_2$  parcialiniu spaudimu. Jeigu mes į tokį tirpalą įkišame gerai prakaitintą platinos plokštelę, tai Pt plokštelė šiek tiek  $H_2$  adsorbuos ir mes turėsime kaip ir  $H_2$  elektrodą, bet labai žemo parcialinio spaudimo. Sujungę šią Pt plokštelę, įkištą į chinhydrono tirpalą, su  $H_2$  elektrodu, įkištu į rūkšties tirpalą, mes gausime elektrovaromąją jėgą 0,7044 voltų temperatūra 18°. Tai bus elektrovaromoji jėga celės:



kuri išreiškiama žinoma jau mums formule:

$$E = 0,7044 = \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{p},$$

iš kur išeina:  $p = 10^{-24.3}$  atmosferų. Vadinasi, chinhydrono elektrodas yra  $H_2$  elektrodas šito begalo mažo parcialinio spaudimo.

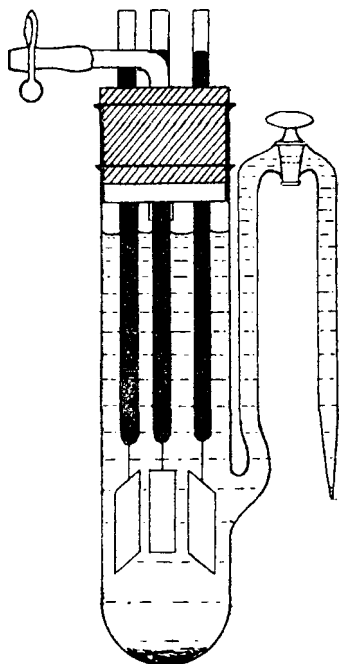
Šitas chinhydrono elektrodas netinka  $[H']$  šarminiuose tirpaluose nustatyti, kur paprastai ta  $[H']$  yra mažesnė kaip  $10^{-7}$ . Taip pat netinka ir rūkščių tirpalams, stipresniems kaip 0,1 molio. Bet šituo pastaruoju atveju galima prie chinhydrono tirpalo pridėti chinono arba hydrochinono perteklių ir tada Pt elektrodą įkištą į tokį tirpalą galima vartoti  $[H']$  žymiai stipresniems tirpalams kaip 0,1 molio nustatyti. Ši lentelė duoda chinhydrono elektrodo potencialus temperatūra 18°:

$$0,005 \text{ M chinhydrono } E = 0,7044$$

$$0,005 \text{ M chinhydrono} + \text{chinono } E = 0,7571$$

$$0,005 \text{ M chinhydrono} + \text{hydrochinono } E = 0,6185.$$

37 pieš. atvaizduoja labai praktišką chinhidrono elektrodo formą. Taigi tasai pagalbinis elektrodas yra visai panašus savo forma į kalomelio elektrodą. Mes čia turime platesnį bandymo vamzdį. Iš apačios prie šito bandymo vamzdžio šono prilyditas sifonas užlenkto siauresnio stiklo vamzdžio pavidalu. Pat-sai bandymo vamzdis užpildytas sočiu chinhidrono tirpalu. Tam so-tumui palaikyti ant vamzdžio dug-no matosi sluoksnis chinhidrono kristalų. Vamzdis iš viršaus už-kištas kamščiu, per kurį į tirpalą įleisti trys plynos platinos elektro-dai. Elektrodai, kaip jau sakytą, turi būti gerai iškaitinti. Norėda-mi išmatuoti kuriam nors tirpale  $[H^+]$ , mes šitą tirpalą sujungiamo sifoniniu vamzdžiu su chinhidrono elektrodu iš vienos pusės ir su ka-lomelio elektrodu iš kitos pusės ir matuojame tokiu būdu sudarytos galvaninės celės elektrovaromąją jėgą, naudodamiesi 35 pieš. sche-ma. Vadinasi, čia H elektrodas pakeistas chinhidrono elektrodu. Dažnai prie tiriamojo tirpalo pri-dedama chinhidrono tirpalo, įkišama iškaitintas Pt elektro-das ir sujungus su kalomelio elektrodu matuojama elektrova-romoji jėga, iš kurios ir apskaitoma  $[H^+]$ . Matuodami naudo-jamies iš eilės trimis platinos elektrodais, kad gavus tiksles-nius rezultatus. Dalykas tas, kad net ir priemaišų pėdsakai turi įtakos į chinhidrono elektrodo potencialą.



37 pieš.

Pasirėmę standartine potencialų lentele, padarysime čia dar porą svarbių išvadų. Mes jau ne kartą minėjome vandens ionizacijos konstantą arba vandens ioninę sandaugą, kuri turi didelės reikšmės fizinei chemijai. Ionizacijos lygties  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  pusiausviros konstanta  $K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$ . Bet che-miškai grynas vanduo yra blogas elektros laidininkas. Vadinasi,



vandenį labai maža jonų sulyginti su nedisociuotu vandeniu. Taigi šito nedisociuoto vandens aktingą masę arba koncentraciją mes galime laikyti pastoviu dydžiu ir todėl sujungti su konstanta, taip kad mes turėsime:

$$K [\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Potencialų lentelėj mes randame standartinius potencialus šių dviejų ioninių reakcijų:

- 1)  $\frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{H}^+ + e$ ; potencialas  $E_0 = 0$ ;
- 2)  $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}_{\text{sk}} + e$ ; potenc.  $E_0 = -0,828$

Atėmus nuo pirmosios lygties antrąją lygtį, mes gausime:  $\text{H}_2\text{O}_{\text{sk}} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$  ir šitai ionizacijos reakcijai turėsime potencialą  $+0,828$  volto. Bet kadangi mes čionai imame reakciją standartinėje padėtyje ir kadangi vandens aktingumą mes čia laikome vienetų, tai einant van't Hoffo izoterma  $0,828 = 0,05915 \lg \frac{1}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}$ , iš kur seka:  $\lg \frac{1}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}} = \frac{0,828}{0,05915} = 14,03$  arba  $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14,03} = 1,005 \cdot 10^{-14}$  (galioja temperatūrai  $25^\circ$ ).

Kai kurie metodai šitai vandens ionizacijos konstantai empiriniai surasti nurodyti Cheminės pusiausviros moksle, § 5 (žiūr. prof. V. Cepinskis, puslap. 89—94 ir 123).

Ta pati potencialų lentelė duoda mums progos apskaityti blogai tirpstančių elektrolitų tirpingumo sandaugą arba ioninę sandaugą. Pavyzdžiui, blogai tirpsta vandenį  $\text{AgCl}$ . Jo ionizacijos lygtis  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  ir pusiausviros konstanta  $K = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$ . Bet kadangi blogai tirpstančios  $\text{AgCl}$  tirpalas bus sotus, tai aktingumas ištirpusio nedisociuoto  $\text{AgCl}$  bus lygus aktingumui kieto  $\text{AgCl}$ , vadinasi bus lygus vienetui. Tad  $K = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ . Potencialų lentelėje mes randame šitų ioninių reakcijų potencialus:

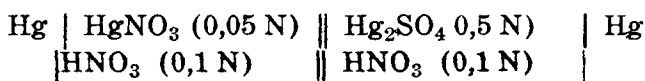
$$\begin{aligned} \text{Ag} + \text{Cl}^- &= \text{AgCl} + e; E_0 = -0,2245 \text{ ir} \\ \text{Ag} &= \text{Ag}^+ + e; E_0 = -0,7995. \end{aligned}$$

Atėmę iš pirmosios lygties antrąją, gauname:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$ ;  $E_0 = 0,5750$ . Taigi einant van't Hoffo izo-

termos lygtimi:  $0,575 = 0,05915 \lg \frac{1}{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}} = 0,05915 \lg \frac{1}{K}$ ,  
iš kur seka  $K = 1,9 \cdot 10^{-10}$ .

Kaip šitą tirpingumo sandaugą surasti empiriniai, parodyta pusiausviros moksle (prof. V. Cepinskis, Cheminė pusiausvira, pusl. 168—169).

Kalbėdami apie kalomelio elektrodą ir aplamai apie gyvsidabrio elektrodą, mes gyvsidabrio kationui merkurio druskų tirpaluose vartojome tokią formulę:  $(\text{Hg})_2^{++}$  vieton  $\text{Hg}^+$ . Kad merkurio ionų valentingumą nustatyti ir aplamai kitų metalinių ionų valentingumą nustatyti mes galime pasinaudoti koncentracijos celėmis. Pavyzdžiui, merkurio ionui valentingumą nustatyti mes matuojame šios celės elektrovaromąją jėgą:



ir gauname 0,029 volto. Einant Nernstu šitos celės elektrovaromoji jėga išreiškiama taip:

$$E = \frac{RT}{vF} \lg \frac{0,5}{0,05} = \frac{0,058}{v} \lg 10 = \frac{0,058}{v}$$

Aišku, kad  $v = 2$ . Iš šitos koncentracijos celės elektrovaromosios jėgos formulės iškrinta dviejų skysčių kontakto potencialas, nes prie abiejų tirpalų pridėta decimalinis  $\text{HNO}_3$  tirpalas, kurio ionai ir tarpininkauja elektros perkėlime. Bet kadangi tų ionų koncentracijos ir iš vienos pusės ir iš antros pusės tos pačios, tai dviejų tokių tirpalų kontakto vietoje potencialų skirtumas nesusidaro. Savaimi suprantama, kad panašiomis koncentracijos celėmis galima nustatyti valentingumas ir kitų metalinių ionų.

Danielio elemente Zn oksiduojasi, o Cu redukuojasi ir šito elemento reakciją mes išreiškiame taip:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$ . Taigi mes matome, kad oksidacija pasireiškia teigiamų išlydžių padidėjimu, o redukcija sumažėjimu. Vadinasi, Danielio celėje mes turime sujungtą oksidacijos — redukcijos procesą. Iš esmės kiekvienoje galvaninėje celėje mes turime tokį sujungtą oksidacijos — redukcijos procesą ir net aplamai chemiškai

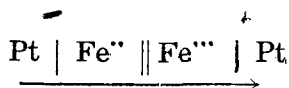
kų reakcijų daugumoje. Pavyzdžiui, kiekviena dujiška celė yra oksidacijos — redukcijos celė, kaip  $\text{Pt} \mid \text{O}_2 \mid \text{H}_2\text{O} \mid \text{H}_2\text{Pt}$ .  
parūkšt.

Sitoje celėje ir  $\text{H}_2$  ir deguonis ionizuojasi ir jau  $\text{H}^+$  ir hidroksilo ionai jungiasi tarp savęs ir duoda vandenį. Bet ionizuodamasis H atomas įgyja vieną teigiamą e, o hidroksilas įgyja vieną neigiamą e. Vadinasi čia H oksiduojasi, o deguonis redukuojasi, kitaip sakant redukcija pasireiškia arba teigiamų įlydžių sumažėjimu arba įsigyjimu neigiamų įlydžių.

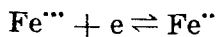
Paimsime dar celę:  $\text{PtH}_2 \mid \text{HCl} \mid \text{Cl}_2\text{Pt}$ . Ir čia ir H ir Cl ionizuojasi, o jau  $\text{H}^+$  ir  $\text{Cl}^-$  ionai jungiasi tarp savęs ir duoda HCl. H atomas įgyja + įlydį ir todėl jis oksiduojasi, o Cl atomas įgyja vieną — įlydį ir todėl jis redukuojasi.

Atliekant įvairius elektrolitinius procesus ant katodo dažnai susidaro  $\text{H}_2$ , o ant anodo deguonis. In „statu nascendi“ ir  $\text{H}_2$  ir deguonis yra atominėje būklėje ir todėl suprantama, kad elektrolitinėje tyneje katodo srityje dažnai vyksta smarki redukcija, o anodo srityje smarki oksidacija. Šita redukcija ir oksidacija turi šių dienų technikai didelės reikšmės gaminant elektrolitiniai įvairias organines medžiagas, pavyzdžiui organinius dažus.

Sudarome tokią galvaninę celę: imama  $\text{FeCl}_3$  ir  $\text{FeCl}_2$  tirpalus, pridedame prie vieno ir prie kito tirpalo HCl rūkštis, kad prašalinti hidrolizą, įkišame į tuos tirpalus Pt elektrodus ir sujungiame tuos tirpalus per sotų KCl tirpalą, kad eliminuoti skysčių kontakto potencialą. Taigi schematiškai mūsų celė tada atrodo taip:

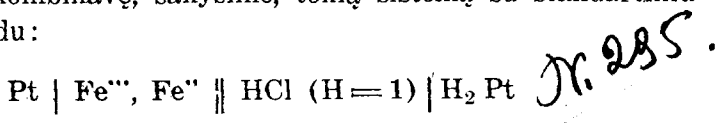


Prityrimas rodo, kad Pt, įkišta į feri tirpalą užsitaiso teigiamai, o įkišta į fero tirpalą užsitaiso neigiamai. Vadinasi, srovė per celę eina kaip rodo iėšmas. Taigi tarp Pt elektrodų pasireiškia tam tikras potencialų skirtumas ir mes čia turime galvaninę celę, kurioje elektros energijos išteklis yra reakcija:



Vadinasi, feri ionai redukuojasi ir duoda fero ionus. Galima

sau taip dalyką įsivaizdinti, kad feri ionai atiduoda Pt vieną teigiamą įlydį ir tasai įlydis pasiekęs antrą Pt elektrodą suteikiamas fero ionams. Išeis tas pats, jeigu mes priimsime, kad Pt įkišta į feri ionų tirpalą siunčia į tirpalą elektronus, užsitaisydama tokiu būdu teigiamai, o tie elektronai neitralizuoja feri ionų vieną teigiamą įlydį, arba priimsime, kad fero ionai atiduoda Pt vieną elektroną, patys virsta feri ionais, o Pt užsitaiso neigiamai. Galima ir vienaip ir antraip interpretuoti šitas reakcijas. Savaimi suprantama, kad virš parašyta reakcija tarp feri ir fero ionų vyksta iš kairės į dešinę pusę, jeigu feri ionų koncentracija bus žymiai didesnė kaip fero ionų koncentracija, arba iš dešinės į kairę pusę, jeigu fero ionų koncentracija bus didesnė. Taigi vienu atveju mes galime kalbėti apie oksidacijos potencialą (Pt įkišta į feri ionų tirpalą), o antru atveju apie redukcijos potencialą. Jeigu gi mes įkišime Pt į mišinį feri ir fero ionų tirpalų, tai turėsime arba oksidacijos arba redukcijos potencialą: pareis nuo to, kurie ionai, feri ar fero, vyrauja. Bet kuri sistema, sudaryta iš oksiduojančių ir redukuojančių elektrolitų su įkištu į ją Pt elektrodu, vadinasi oksidacijos — redukcijos sistema ir jos potencialą mes galime surasti sukombinavę, sakysime, tokią sistemą su standartiniu  $H_2$  elektrodu:



Mes matuojame tokios celės elektrovaromąją jėgą, kuri ir bus mūsų oksidacijos — redukcijos sistemos potencialas, išreikštas iš atžvilgio į H potencialą, lygų 0, vadinasi, taip kaip apamai mes išreiškiame potencialus. Pagrindinė tokios galvaninės celės reakcija yra:  $2Fe^{+++} + H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2Fe^{++}$ . Žiūrint į reakciją iš kairės į dešinę pusę bus feri ionų redukcija, o H oksidacija, o žiūrint iš dešinės į kairę pusę bus fero<sup>o</sup> ionų oksidacija, o H ionų redukcija. Jeigu reakcija eis iš kairės į dešinę pusę, tai Pt elektrodas, įkištas į feri—fero ionų tirpalą bus užtaisytas teigiamai, o  $H_2$  elektrodas bus užtaisytas neigiamai. Jeigu reakcija eis iš dešinės į kairę pusę, tai  $H_2$  elektrodas bus teigiamas, o Pt neigiamas.

Einant van't Hoffo izoterma šitos celės elektrovaromoji jėga bus:

$$E = \frac{RT}{vF} \ln \frac{[H\cdot]_0^2 [Fe^{''}]_0^2}{[H_2]_0 [Fe^{'''}]_0^2} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{[H\cdot]^2 [Fe^{''}]^2}{[H_2] [Fe^{'''}]^2}$$

Čia ženklų 0 pažymėtos reaguojančių medžiagų koncentracijos pasiekus pusiausvirą. Kadangi  $\frac{[H\cdot]_0^2}{[H_2]_0} = \frac{[H\cdot]^2}{[H_2]}$ , nes ir pusiausviroje ir nepusiausviroje mes turime tą patį parcialinį  $H_2$  spaudimą, sakysime 1 atmosferą, ir tą pačią  $[H\cdot]$  (kitąip sakant ir pusiausviroje ir nepusiausviroje mes turime tą patį  $H$  potencialą), tai mūsų lygtis susiprastina ir mes turime:

$$E = \frac{RT}{vF} \ln \frac{[Fe^{''}]_0^2}{[Fe^{'''}]_0^2} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{[Fe^{''}]^2}{[Fe^{'''}]^2}$$

Kadangi iš reakcijos matyti, kad čia  $v = 2$  ir kadangi mes galime parašyti  $E_0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Fe^{''}]_0^2}{[Fe^{'''}]_0^2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{''}]_0}{[Fe^{'''}]_0}$ , tai mūsų celės elektrovaromosios jėgos formulė išeina tokia:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{''}]}{[Fe^{'''}]}$$

Aišku, kad  $E = E_0$ , kada  $[Fe^{''}] = [Fe^{'''}]$ . Dydis  $E_0$  vadinasi normaliniu reakcijos potencialu ir jeigu žinomos koncentracijos fero ir feri ionų, tai tas dydis  $E_0$  apskaitomas iš išmatuotos elektrovaromosios jėgos  $E$ .

Virš duota elektrovaromosios jėgos formulė liečia oksidacijos — redukcijos sistemos redukcijos potencialą, vadinasi, kada reakcija eina redukcijos linkme. Kada toje pačioje oksidacijos — redukcijos sistemoje reakcija eina oksidacijos linkme, tai mes turėsime oksidacijos potencialą, kurio formulė yra

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{'''}]}{[Fe^{''}]}$$

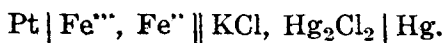
Aišku, kad šita formulė išeina iš redukcijos potencialo formulės, paėmus oksidacijos proceso pusiausviros konstantą

$$K_0 = \frac{1}{K} = \frac{[Fe^{'''}]_0}{[Fe^{''}]_0}$$

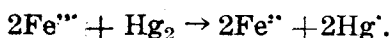
Mes čia matuojame oksidacijos - redukcijos sistemos redukcijos potencialą, sujungę tą sistemą su standartiniu  $H_2$  elek-

trodu. Laboratorijoje tokie matavimai dažniausia atliekami sujungus oksidacijos - redukcijos sistemą su normaliniu kalomelio elektrodu. Žinant kalomelio ir  $H_2$  elektrodų potencialų skirtumą, redukcijos arba oksidacijos potencialai apskaitomi iš atžvilgio į normalinį  $H_2$  elektrodą.

Sukombinavę su kalomelio elektrodu mes turime tokią galvinę celę:



Sitoje celėje vyksta reakcija:



Tos reakcijos (redukcijos reakcijos) pusiausviros konstanta

$$K = \frac{[Fe^{++}]_0^2 [Hg]_0^2}{[Fe^{+++}]_0^2 [Hg_2]_0}.$$

Taigi celės elektrovaromoji jėga:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Fe^{++}]_0^2 [Hg]_0^2}{[Fe^{+++}]_0^2 [Hg_2]_0} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Fe^{++}]^2 [Hg]^2}{[Fe^{+++}]^2 [Hg_2]}.$$

$$\text{Bet } \frac{[Hg]_0^2}{[Hg_2]_0} = \frac{[Hg]^2}{[Hg_2]}, \text{ nes tai yra dydžiai, charakteringi}$$

kalomelio elektrodui (dydžiai proporcingi kalomelio elektrodo potencialui), kurie pusiausviros ir nepusiausviros padėtyje yra tie patys, nes pusiausviros ir nepusiausviros padėtyje mes turime tą patį kalomelio elektrodą. Todėl

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Fe^{++}]_0^2}{[Fe^{+++}]_0^2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Fe^{++}]^2}{[Fe^{+++}]^2}$$

arba, priėmus  $\frac{RT}{2F} \ln \frac{[Fe^{++}]_0^2}{[Fe^{+++}]_0^2} = E_0$  turėsime:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$$

Taigi mes gauname tą pačią formulę redukcijos potencialui, tik dabar tos redukcijos potencialas bus išreikštas iš atžvilgio į kalomelio normalinį elektrodą, prilyginus jo potencialą 0. Pridėjus 0,282 volto, mes turėsime redukcijos potencialą iš atžvilgio į normalinį  $H_2$  elektrodą priimtą už 0.

Aplamai redukcijos - oksidacijos potencialą bet kuriai redukcijos - oksidacijos sistemai mes galime išreikšti tokia bendra lygtimi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{vF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]}.$$

Čia kvadratiniais skliaustais Red reiškia žemesnio valentingumo ionų koncentraciją, o [Ox] aukštesnio valentingumo ionų koncentraciją,  $\nu$  reiškia skirtumą valentingumo skaičiaus dalyvaujančių procese ionų. Oksidacijos - redukcijos sistemai  $\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^{++}$  tasai  $\nu = 1$ . Ženklas — imamas redukcijos potencialui, o ženklas + oksidacijos potencialui. Aišku, kad mes tą oksidacijos potencialą galime parašyti ir taip:

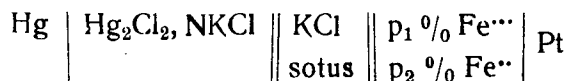
$$E = E_0 - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

vadinas, galime pasilikti ir prie ženklo —.

Šitos oksidacijos - redukcijos potencialų lygtys dažnai vadinamos Peterso lygtimis, nes Peters pirmutinis savo bandymais parodė šitų lygčių tinkamumą. Jis matavo Pt potencialą, t. y. neaktingo arba indiferentiško metalo, įkišto į feri ir fero ionų tirpalą, keisdamas tam tikrose ribose feri ir fero ionų koncentracijų santykį. Jis paruošė sau du tirpalus, būtent:

- 1) 0,1 N  $\text{FeCl}_2$  + 0,1 N HCl, ir
- 2) 0,1 N  $\text{FeCl}_3$  + 0,1 N HCl.

ir maišydamas šituos tirpalus įvairiomis proporcijomis, paruošdavo sau tam tikro koncentracijų santykio fero ir feri ionų tirpalą. HCl čia buvo pridėtas, kad eliminuoti hidrolizą. Taigi visais atvejais Peters matavo elektrovaromąją jėgą tokių celių:



Duodame čia ištrauką iš Peterso matavimų:

*Feri-fero ionų potencialai.*

| Santykis<br>$\text{Fe}^{+++} : \text{Fe}^{++}$ | Išmatuota<br>E | Absoliutin.<br>redukcijos<br>potencial.<br>( $E + 0,282$ ) | Normalin.<br>redukcijos<br>potencialas | Pusiausv.<br>konstanta<br>$\frac{[\text{Fe}^{++}]_0}{[\text{Fe}^{+++}]_0}$ |
|------------------------------------------------|----------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 0,5:99,5                                       | + 0,298        | + 0,580                                                    | + 0,430                                | $10^{7,45}$                                                                |
| 2,0:98,0                                       | + 0,333        | + 0,615                                                    | + 0,430                                |                                                                            |
| 10,0:90,0                                      | + 0,373        | + 0,655                                                    | + 0,428                                |                                                                            |
| 40:60                                          | + 0,420        | + 0,702                                                    | + 0,430                                |                                                                            |
| 50:50                                          | + 0,431        | + 0,713                                                    | + 0,431                                |                                                                            |
| 80:20                                          | + 0,465        | + 0,747                                                    | + 0,430                                |                                                                            |

Aiškumo dėliai parodysime, kaip apskaitoma  $E_0$  (normalinis oksidacijos arba redukcijos potencialas). Paėmę, sakysime, mišinį su 99,5%  $Fe^{II}$  ir 0,5%  $Fe^{III}$ , pagal Peterso lygtį mes turime  $E = E_0 - 0,058 \lg \frac{[Fe^{II}]}{[Fe^{III}]}$ . Iš lentelės matome, kad čia  $E = 0,298$  volto,  $[Fe^{II}] = 99,5\%$  ir  $[Fe^{III}] = 0,5\%$ . Vadinasi,  $0,298 = E_0 - 0,058 \lg \frac{99,5}{0,5} = E_0 - 0,058 \times 2,2988 = E_0 - 0,132$ , iš kur seka:  $E_0 = 0,298 + 0,132 = 0,430$ . Taip šitas normalinis potencialas apskaitytas ir kitiems feri-fero mišiniams. Mes matom, kad jis ištikrųjų yra konstanta.

Iš  $E_0 = 0,058 \lg \frac{[Fe^{II}]_0}{[Fe^{III}]_0} = 0,430$  mes gauname  $\frac{[Fe^{II}]_0}{[Fe^{III}]_0} = K = 10^{7,45}$  (tai vidutinis dydis iš eilės lentelėje duotų matavimų). Taigi išeina, kad pasiekus pusiausvirą fero ionų koncentracija yra daugiau kaip 10 milijonų sykių didesnė kaip feri ionų koncentracija.

Kadangi  $H_2$  tendencija pereiti į ionų būklę, esant normalinei  $[H^+]$  yra 0, tai suprantama, kad visi oksidacijos potencialai (perėjimas  $H$  į ionų būklę yra oksidacija) išreiškiami iš atžvilgio į standartinį  $H_2$  elektrodą. Tai reiškia, kad  $H_2$  elektrodas yra geras redukcijos agentas. Mes žinome, kad prisotintas vandenilio platinos elektrodas ionizuojantis  $H$  užsitaiso neigiamai, todėl kad  $H$  sulyginti lengvai atiduoda savo elektroną ir tokiu būdu užtaiso  $Pt$  neigiamai. Aplamai, jeigu neaktingas (indiferentiškas) metalas, kaip  $Pt$ , arba auksas, arba iridis, įkištas į tirpalą užsitaiso neigiamai, tai toki sistema pasižymi redukuojančiomis savybėmis. Atbulai, jeigu  $Pt$  įkišta į tirpalą, užsitaiso teigiamai, tai toki sistema pasižymi oksiduojančiomis savybėmis. Taigi, išmatavę, kaip anksčiau pasakyta, redukcijos arba oksidacijos potencialą mes šitas redukuojančias arba oksiduojančias sistemos savybes galime išreikšti skaičiais ir, vadinasi, galime sekti oksidacijos ir redukcijos procesus tiksliai kiekybiniai.

Panašių matavimų įvairių oksidacijos-redukcijos procesų normaliniams potencialams nustatyti atlikta Peterso, Bancrofto, Noyes ir kitų gan daug, bet reikia pasakyti, kad šitoje srityje reikalinga dar žymiai daugiau matavimų. Duodame čia



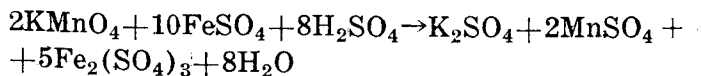
dar lentelę kai kurių normalinių oksidacijos - redukcijos potencialų.

| Elektrodas |                      |                                         | temperatūra | $E_0$ (pagal Stand. H-Elektrodą) |
|------------|----------------------|-----------------------------------------|-------------|----------------------------------|
| Pt,        | $\text{Co}^{+++}$ ,  | $\text{Co}^{++}$ . . . . .              | 25° C.      | +1,817                           |
| Pt,        | $\text{Mn}^{++++}$ , | $\text{Mn}^{+++}$ . . . . .             | 12° C.      | +1,642                           |
| Pt,        | $\text{Mn}^{++++}$ , | $\text{Mn}^{++}$ . . . . .              | 12° C.      | +1,577                           |
| Pt,        | $\text{Mn}^{+++}$ ,  | $\text{Mn}^{++}$ . . . . .              | 12° C.      | +1,511                           |
| Pt,        | $\text{Mn}^{++++}$ , | $\text{Mn}^{++}$ . . . . .              | 18° C.      | +1,52                            |
| Pt,        | $\text{Fe}^{+++}$ ,  | $\text{Fe}^{++}$ . . . . .              | 25° C.      | +0,747                           |
| Hg,        | $\text{Ti}^{+++}$ ,  | $\text{Ti}^{++}$ . . . . .              | 25° C.      | +0,37                            |
| Pt,        | $\text{Ti}^{+++}$ ,  | $\text{Ti}^{++}$ . . . . .              | 18° C.      | +0,056                           |
| Hg,        | $\text{Sn}^{++++}$ , | $\text{Sn}^{++} (+\text{HCl})$ . . . .  | 25° C.      | -0,426                           |
| Pt,        | $\text{Sn}^{++++}$ , | $\text{Sn}^{++} (+\text{NaOH})$ . . . . | 18° C.      | -0,854                           |

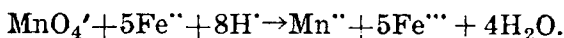
Sitais oksidacijos - redukcijos normaliniais potencialais galima naudotis taip pat kaip elementų normaliniais potencialais, duotais 5 § lentelėje, sekant su pagalba galvaninių celių įvairias oksidacijos-redukcijos reakcijas. Kur duotoje čia oksidacijos - redukcijos potencialų lentelėje mes turime ženklą —, pavyzdžiui, Pt,  $\text{Sn}^{++++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ , tai mes turime redukuojančią sistemą ir redukcijos potencialą, o kur ženklą +, tai oksiduojančią sistemą ir oksidacijos potencialą. Aplamai kalbant, vienas tirpalas oksiduos antrą tirpalą, jeigu to antrojo tirpalo oksidacijos potencialas turi žemesnę teigiamą vertę, lygiai kaip vienas metalas išstumia iš tirpalo antrą metalą, jeigu to antrojo metalo tirpingumo spaudimas yra žemesnis kaip pirmojo metalo.

Aplamai, neaktingą metalą, kaip Pt, įkištą į tirpalą, jeigu jis tame tirpale užsitaiso neigiamai, mes galime prilyginti H elektrodai atitinkamo parcialinio spaudimo, o jeigu jis užsitaiso teigiamai, tai deguonio elektrodai atitinkamo parcialinio spaudimo; vienu atveju elektrodas redukuos, o antru atveju oksiduos.

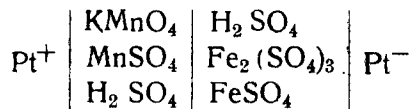
Vienas iš geriausių oksidatorių, vartojamų chemijoje, yra permanganato ir sieros rūkšties mišinys. Kad nagrinėjami čia santykiai būtų dar aiškesni, pasvarstysime  $\text{FeSO}_4$  oksidaciją permanganatu. Čia mes turime reakciją:



arba išreiškiant ionais:



Kad sekti šitą reakciją kiekybiniai, mes sudarome tokią galvaninę celę:



Taigi Pt, įkišta į permanganato tirpalą užsitaiso teigiamai, o į FeSO<sub>4</sub> tirpalą, neigiamai. Čia mes pridedame prie permanganato MnSO<sub>4</sub>, kad koncentracija Mn'' būtų aiškiai apibrėžta, nes kitaip negalima būtų taikinti Nernsto formulės. Taip pat prie FeSO<sub>4</sub> tirpalo mes pridedame feri sulfato, kad koncentracija Fe''' būtų aiškiai apibrėžta. Kadangi mes čia ir anodinėj ir katodinėj srityse turime tos pačios koncentracijos sieros rūkštį, kurios ionai daugiausia čia ir tarpininkauja elektros perkėlime, tai skysčio kontakto potencialą šitai celei mes galime ignoruoti. Šitoje celėje vyksta aukščiau parašyta chemiška reakcija, kurią mes galime pakeisti dviem reakcijom: 1) anodo srityje



ir 2) katodo srityje



Abiems reakcijoms  $v=5$ , nes vienai mes turime iš kairės pusės septynvalenčius Mn ionus, o iš dešinės 2-valenčius, o antrai iš kairės pusės 5-dvivalenčius Fe'' ionus, o iš dešinės 5-trivalenčius Fe''' ionus. Taigi, taikindami Peterso lygtį mes gauname anodiniam potencialui:

$$E_1 = E'_0 - \frac{0,058}{5} \ln \frac{[\text{Mn}'] [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{MnO}'_4][\text{H}^+]^8}$$

ir katodiniam potencialui:

$$E_2 = E''_0 - \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{Fe}''']^5}{[\text{Fe}']^5} = E''_0 - 0,058 \lg \frac{[\text{Fe}''']}{[\text{Fe}']}.$$

Todėl aukščiau duotos celės elektrovaramoji jėga bus lygi šitų dviejų potencialų algebrinei sumai. Mes apskaitome iš žinomų mums dalyvaujančių procese jonų koncentracijų šituos

potencialus ir elektrovaromosios jėgos matavimu tikriname šią apskaitymą.

Jeigu mes parinksime tokius tirpalus anodo ir katodo sritims, kad  $\frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} = 1$  ir  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1$

tai tada mūsų celės elektrovaromoji jėga

$$E = E_0' - E_0'' = 1,52 - 0,773 = 0,773 \text{ volto.}$$

Taigi tokiomis sąlygomis aukščiau duotos oksidacijos - redukcijos reakcijos chemiško giminingumo tikras matas bus šita elektrovaromoji jėga.

Užbaigsime šią § paminėdami apie tai, kaip galima elektrometriniai sekti tokius titravimo procesus, kurie remiasi oksidacijos - redukcijos reakcijomis. Pavyzdžiui, mes galime titruoti kali bichromato tirpalą  $\text{FeSO}_4$ , pridėjus prie kali bichromato tirpalo sieros rūkšties. Jeigu mes į tokį bichromato tirpalą įkišame neaktingos Pt elektrodą, tai jis užsitaisys teigiamai. Mes kombinuojame šitokį Pt elektrodą, sakysime, su kalomelio elektrodu ir matuojame šios kombinacijos elektrovaromąją jėgą pagal 35 pieš. schemą. Iš biuretės su žinomu mums tirpalu  $\text{FeSO}_4$  mes pridedame vieną-kitą cm.<sup>3</sup> gerai sumaišome ir vėl matuojame elektrovaromąją jėgą. Pridedame vėl  $\text{FeSO}_4$ , vėl sumaišome ir matuojame ir t. t. ir t. t. Iš pradžios elektrovaromoji jėga pamaži kils, bet pasiekus titravimo galą, vadinasi, kada bus redukuotas visas paimtas bichromatas, ta elektrovaromoji jėga smarkiai nukris. Taigi atidedant išmatuotas elektrovaromąsias jėgas ordinatėmis, o pridėto  $\text{FeSO}_4$  cm.<sup>3</sup> skaičius abscisėmis, mes gausime kreivę, kurios griežtas persilaužimas parodys mums titravimo galą. Tasai titravimo būdas yra toks pat tikslus, kaip elektrometrinis titravimas  $\text{H}_2$  elektrodo pagalba.

Tikra oksidacijos ir redukcijos procesų kontakte su neaktingu metališku elektrodu prigimtis nėra dar šiandien galutinai nustatyta. Iš įvairių šito proceso teorijų paminėsime čia trumpai Butlerio teoriją, Jis mano, kad įkišus neaktingą metalinę elektrodą į dviejų medžiagų tirpalą, kurios sudaro oksidacijos - redukcijos sistemą, artimiausieji nuo metalo paviršiaus ionai laikas nuo laiko susiduria su tuo metalu ir jeigu tarp metalo paviršiaus ir ionų pasireiškia šio toks giminingumas,

tai tie ionai metalo adsorbuojami. Todėl aiškiai apibrėžtus oksidacijos - redukcijos potencialus duoda tokie elektrodai, kurie pasižymi didele adsorbcijos jėga, iš kurių geriausias platinuota platina. Jeigu gi metalo paviršius nereiškia jokios specifinės traukos tirpinio molekulėms, tai tos molekulės pasiekusios metalo paviršių nesulaikomos vėl pereina į tirpalo būklę be jokio darbo prieš metalo paviršiaus traukos jėgą. Kitas dalykas, kada metalo paviršius reiškia specifinę trauką tirpinio molekulėms. Tada molekulės, pasiekusios paviršių, sulaikomos ir jos gali nuo to paviršiaus atsiskirti tik įsigyję pakankamai kinetinės energijos, kad pergalėti metalo paviršiaus traukos jėgą. Butleris apibrėžia oksidacijos potencialą ionizacijos potencialu, kuris atitinka elektrono nuo molekulės atskirimo darbui ir priima dar domėn dviejų sudarančių sistemą medžiagų hydratacijos šilimų skirtumą, metalo chemišką giminingumą ir tam tikras statistines konstantas. Reikia vienok pasakyti, kad Butlerio teorija nėra dar pakankamai patikrinta.

## 7 §. Elektro-kapiliarinės jėgos.

Gyvsidabrio paviršiaus įtempimas ir dvigubas elektros sluoksnis. Lippmano kapiliarinis elektrometras. Helmholtzo - Lippmano elektro-kapiliaringumo teorija. Absoliutinio potencialo klausimas. Lašų elektrodas. Kitos elektro-kapiliaringumo teorijos. Elektro-kinetiniai fenomenai: elektriškas endosmozis ir kataforezis.

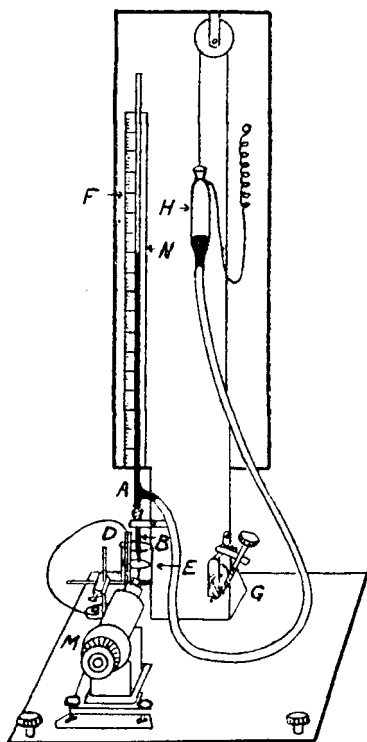
Kaip jau mes žinome, įkišus metalą į jo druskos tirpalą, ant metalo paviršiaus susidaro dvigubas elektros sluoksnis. Tai įrodyta Palmaerio bandymais dėl gyvsidabrio (žiūr. 4 §, 16 pieš.). Kadangi gyvsidabrio jonų osmotinis spaudimas paprastai yra žymiai didesnis kaip gyvsidabrio tirpingumo spaudimas, tai ant gyvsidabrio susidaro teigiamos elektros sluoksnis, o ant elektrolito kontakte su gyvsidabriu — neigiamas elektros sluoksnis. Vadinasi, mes čia turime kaip ir kondensatorių su tam tikru potencialų skirtumu tarp teigiamo ir neigiamo to kondensatoriaus įlydžių.

Seniai jau buvo žinoma, kad toksai dvigubas elektros sluoksnis mažina gyvsidabrio paviršiaus įtempimą, todėl kad elektros įlydis ant paviršiaus tuojau išsiplečia ir dėl atsparos jėgų, veikiančių tarp atskirų įlydžio dalių, ištempia paviršių. Nuo Volta laikų žinomas įdomus bandymas, vadinamas elektros širdimi. Ant didesnio laikrodžio stiklo užpiliama tyro gyvsidabrio lašas, o ant to gyvsidabrio silpnas sieros rūkšties tirpalas. Gerai pridėti porą lašų bichromato tirpalo, kad palaikyti gyvsidabrio paviršių tyroje būklėje. Geležinės arba plieninės adatos aštriu galu švelniai paliečiamas gyvsidabris. Kitas adatos galas per atitinkamą štatyvą sujungiamas su žeme. Tuojau prasideda gyvsidabrio judėjimai: gyvsidabris tai susitraukia, tai išsiplečia. Šitie gyvsidabrio judėjimai trunka neribotą laiką, jeigu tik gyvsidabrio paviršius neapsitraukia nešvarumais. (žiūr. prof. V. Cepinskis, Magnetizmas ir elektra, puslap. 233). Dalykas tas, kad apipiltas sieros rūkšties tirpalu gyvsidabrio lašas truputį tirpsta sieros rūkštyje. Taigi susidaro silpnas

merkuro sulfato tirpalas. Vadinasi, mes šitame tirpale turime gyvsidabrio ioneus. Kad tų ionų ir maža, jų osmotinis spaudimas visgi didesnis už gyvsidabrio tirpingumo spaudimą ir todėl dalis tų ionų išsikrauna ant gyvsidabrio paviršiaus ir užtaiso tą paviršių teigiamai, o artimiausiame nuo gyvsidabrio paviršiaus elektrolito sluoksnyje pasireiškia anionų perteklius. Todėl tas elektrolito sluoksnis užsitaisto neigiamai. Dėl šito dvigubo elektros sluoksnio gyvsidabrio paviršius ištemptas — padidintas. Palietus jį metaline adata, sujungta su žeme, mes nuimame nuo gyvsidabrio paviršiaus jo teigiamą įlydį ir paviršiaus įtempimo jėgos poveiky gyvsidabrio lašas susitraukia ir, vadinasi, kontaktas tarp adatos ir gyvsidabrio nutraukiamas. Tada gyvsidabris vėl užsitaisto teigiamai, vėl išsiplečia ir paliečia adatą, jo teigiamas įlydis vėl nuslenka į žemę, gyvsidabrio lašas vėl susitraukia ir t. t. ir t. t. Taigi ir šitas elektros širdies fenomenas suprantamas priėmus dvigubo elektros sluoksnio susidarymą ant metalo paviršiaus ir to metalo paviršiaus įtempimo depresiją dvigubo elektros sluoksniu.

Garsus Sorbonos fizikas Lippmanas konstravo aparatą, kurį atvaizduoja 38 pieš. ir kuriuo galima sekti elektros įlydžio įtaką į gyvsidabrio paviršiaus įtempimą. Tasai aparatas vadinasi kapiliariniu elektrometru, nes ir atbulai, iš gyvsidabrio paviršiaus įtempimo pasikeitimo galima spręsti apie elektriško įtempimo pasikeitimą.

Ant lentelės arba ant tam tikro štatyvo randasi padalinta milimetrais skala F. Su ta skala sujungtas gan ilgas stiklo vamzdis (kai kada iki 2 mtr. ilgio),

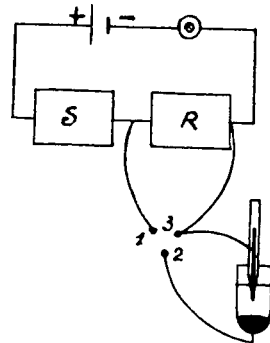


38 pieš.

kurio smarkiai susiaurintas apatinis galas įleidžiamas į stiklą E. Tame stikle ant dugno mes turime tyro gyvsidabrio sluoksnį, ant kurio užpiltas silpnas  $H_2SO_4$  tirpalas. Ilgame stiklo vamzdyje randasi gyvsidabrio stulpas. Tasai stulpas negali tekėti per susiaurintą kapiliarinį vamzdžio galą, todėl kad to stulpo hidrostatinis spaudimas balansuojamas gyvsidabrio paviršiaus įtempimu sievurame kapiliariniame stiklo vamzdžio gale. Dėl to paviršiaus įtempimo gyvsidabris kapiliariniame gale stovi visuomet kiek aukščiau kaip stiklo vamzdžio siaura skylė. Padėtis gyvsidabrio menisko siaurame vamzdžio gale bus žemiau, jeigu gyvsidabrio stulpas bus trumpesnis. Žodžiu, padėtį gyvsidabrio menisko kapiliariniame vamzdžio gale galima nustatyti kaip reikia, sujungus gyvsidabrio stulpą vamzdyje su gyvsidabrio rezervuaru. Tam reikalui vamzdžio apatinėje dalyje vietoje A yra šoninis vamzdis, ant kurio užmautas kaučuko vamzdis. Į viršutinį šito kaučuko vamzdžio galą įkištas stiklo cilinderis H su gyvsidabriu. Viela nuo stiklo cilinderio H permesta per skritulį ir tos vielos galas prijungtas prie velenėlio arba ratuko, taip kad sukant šitą ratuką į vieną pusę viela užsivynioja ir gyvsidabrio rezervuaras H kyla aukštyn, tuo pačių laikų kyla aukštyn ir gyvsidabrio stulpas N stiklo vamzdyje. Sukant ratuką į kitą pusę, viela nusivynioja ir gyvsidabrio rezervuaras slenka žemyn, slenka žemyn ir gyvsidabrio lygmė N. Šitą velenėlį arba ratuką galima sukti ir pagalba kremaljeros G, suteikiant tokiu būdu labai mažus gyvsidabrio rezervuaro pakilimus arba nusileidimus, keičiant tokiu būdu labai mažai ir gyvsidabrio lygmės N padėtį. Taigi tokiomis manipuliacijomis mes fiksuojame tam tikrą gyvsidabrio menisko padėtį apatinėje kapiliarinėje vamzdžio dalyje ir nukreipiame ant šitos padėties mikroskopą M. Atskaitome ant škalos gyvsidabrio lygmės N padėtį. Šita padėtis atitinka tam tikram gyvsidabrio paviršiaus įtempimui kapiliarėje, o tasai įtempimas yra funkcija potencialų skirtumo, kuris susidaro tarp gyvsidabrio paviršiaus ir elektrolito, įkišus į sieros rūkšties tirpalą kapiliarinį vamzdžio galą.

Gyvsidabris sieros rūkšties tirpale turi teigiamą įlydį. Mes galime pridėti prie gyvsidabrio neigiamą akumulatoriaus polį, prijungę prie to poliaus vielą, įleistą į gyvsidabrio rezervuare H. Antrą teigiamą akumulatoriaus polį mes prijun-

giame prie gyvsidabrio stiklo E dugne. Mes įkišame į tą stiklą stiklo vamzdį, į kurio galą įlydita trumpa Pt viela, taip kad ta viela įeina į gyvsidabrio stiklo E dugne. Į vamzdį D įpilta keletas lašų gyvsidabrio ir į tą gyvsidabrio įkišta vario viela, kuri ir prijungiama prie teigiamo akumulatoriaus polio. Taigi natūraliai gyvsidabris kapiliarėje turi teigiamą įlydį, o mes iš akumulatoriaus suteikiame jam neigiamą įlydį, o gyvsidabriui stiklo E dugne mes suteikiame teigiamą įlydį. Vadinasi, kombinacijai gyvsidabris kapiliarėje — sieros rūkštis mes suteikiame priešingo ženklo potencialų skirtumą. Jei mūsų akumulatorius prijungtas prie varžos, tai mes imame potencialų skirtumus atšakomis nuo tos varžos, vadinasi galime suteikti gyvsidabriui kontakte su sieros rūkštimi potencialų skirtumus nuo 0 iki 2 voltų. 39 pieš. atvaizduoja elektriško sujungimo schemą, kad galima būtų suteikti kontaktui gyvsidabris - sieros rūkštis įvairius potencialus. Čia mes turime dvi varžas S ir R, sujungtas iš eilės. Tas varžas uždaro akumulatorius. Nuo gyvsidabrio stiklo dugne eina viela, kuri baigiasi kontakte 2, o nuo gyvsidabrio vamzdyje eina viela, kuri baigiasi kontakte 3. Nuo varžų S ir R vidurio eina trečia viela, kuri baigiasi kontakte 1. Paprastai, kada neeksperimentuojama su Lippmano aparatu, kontaktai 2 ir 3 sujungti tarp savęs, vadinasi, gyvsidabriai stiklo indo E dugne ir stiklo vamzdyje sujungti trumpai, tai reiškia, kad abudu tie gyvsidabrio paviršiai turi tą patį potencialą. Turint tokį sujungimą, mikroskopu M fiksuojama gyvsidabrio menisko padėtis vamzdžio A kapiliarėje ir atskaitoma ant skalos gyvsidabrio lygmės N padėtis. Atlikus tai, sujungimas tarp kontaktų 2 ir 3 nutraukiamas, o sujungiami kontaktai 1 ir 2. Tegu varžos magazinai R ir S kiekvienas turi 10.000 ohmų. Prieš pradedant bandymus visi štepseliai iš magazino S ištraukiami, o magazinas R su štepseliais, taip kad akumulatorius uždarytas 10.000 ohmų. Atliekant bandymus, varža R nuosaikiai didinama ištraukiant atitinkamus štepselius ir įkišant tuos pačius štepselius į atitinkamas



39 pieš.

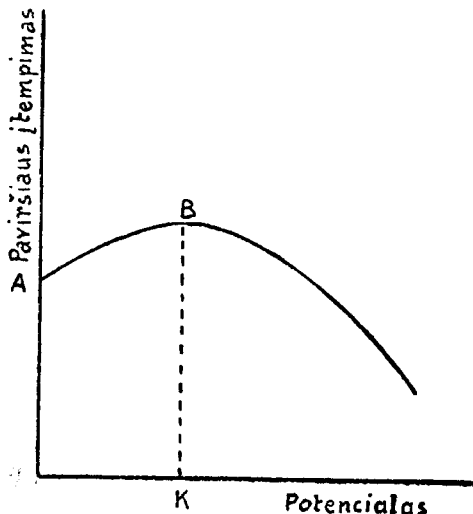


varžos  $S$  vietas. Tokiu būdu visa varža atliekant bandymus bus 10.000 ohmų, o prie kapiliarinio elektrometro bus prijungta, sakysime, atšakos 1, 2, 3, 10... ohmų. Kadangi 1 ohmui atitinka potencialo nuopolis 0,0002 volto, tai mes tokiu būdu iš eilės jungsime prie kapiliarinio elektrometro potencialų skirtumus 0,0002, 0,0004, 0,0006..., 0,001, 0,002... Prijungus neigiamą polį prie gyvsidabrio vamzdyje  $A$ , teigiamas gyvsidabrio menisko įlydis sumažės, o jo paviršiaus įtempimas atitinkamai padidės. Taigi gyvsidabris kapiliarinėje kiek susitrauks, meniskas pakils aukštyn. Žiūrėdami pro mikroskopą  $M$  į menisko padėtį, mes manipuluodami ratuku ir kremaljera, keliame tokiu būdu rezervuarą aukštyn ir didiname gyvsidabrio stulpą vamzdyje tol, kol to stulpo hidrostatinis spaudimas subalansuos gyvsidabrio paviršiaus įtempimo padidėjimą, kitaip sakant, kol meniskas bus nustumtas į savo pirminę iš anksto nustatytą padėtį. Šią atsiekus, atskaitoma lygmės  $N$  padėtis. Taigi mes turime eilę nuosaikiai didėjančių voltažų ir atitinkančią eilę lygmės  $N$  atskaitymų.

Kada mes prie gyvsidabrio kontakto su sieros rūkštimi pridėsime potencialų skirtumą kaip tik tokio didumo, kaip dvigubo sluoksnio tarp gyvsidabrio ir sieros rūkšties potencialų skirtumas, bet priešingo ženklo, tai gyvsidabrio meniskas visai nustos elektros įlydžio ir jo paviršiaus įtempimas bus didžiausias. Pridedant dar didesnę potencialų skirtumą, gyvsidabris užsitaisys neigiamai ir jo paviršiaus įtempimas vėl sumažės ir didindami nuosaikiai potencialų skirtumą mes galime sekti šito paviršiaus įtempimo mažėjimą.

Atidėdami abscisėmis pridėtus prie kapiliarinio elektrometro potencialų skirtumus, o ordinatėmis atskaitymus ant škalos  $N$ , mes gausime vadinamą elektro-kapiliaringumo kreivę, kurią ir atvaizduoja 40 pieš. Šita kreivė turi maksimumą taške  $B$ . Šitas paviršiaus įtempimo maksimumas pasiekiamas tada, kada pridėtas išoriai potencialų skirtumas yra kaip tik tokio didumo, kaip kontakto potencialas tarp gyvsidabrio ir sieros rūkšties tirpalo, tik priešingo ženklo. Taip bent manoma. Vadinasi tasai potencialas, kuriuo pasiekiamas maksimum paviršiaus įtempimas, reikia laikyti absoliutiniu gyvsidabrio potencialu kontakte su sieros rūkšties tirpalu. Ordinata  $HA$  atitinka vadinamą natūralinį gyvsidabrio paviršiaus įtempimą kontakte

su sieros rūkštimi, kada prie to kontakto nepridėta jokio potencialų skirtumo išoriai. Ordinata KB atitinka maksimum paviršiaus įtempimą, t. y. atitinka tokią padėtį, kada nebėra potencialo skirumo tarp gyvsidabrio ir sieros rūkšties, tuo tarpu kaip naturalinėje būklėje be pridėtos išoriai elektrovaromosios jėgos tasai potencialų skirtumas tarp gyvsidabrio ir sieros rūkšties išreikštas abscise HK. Helmholtzo nuomone, gyvsidabrio paviršiaus įtempimas visai nepareina nuo to, ar ant gyvsidabrio paviršiaus bus dvigubo sluoksnio + ar — įlydis.



40 pieš.

Zodžiu, Helmholtzo nuomone, kapiliaringumo kreivė turi būti simetriška iš atžvilgio į B. Paviršiaus įtempimo depresija turi būti ta pati iš vienos ir iš kitos pusės taško K. Kapiliaringumo kreivė yra parabolinės formos, vadinasi kylanti tos kreivės dalis AB, kuri atitinka teigiamą įlydį ant gyvsidabrio paviršiaus, ir puolanti dalis, kuri atitinka neigiamą įlydį ant jojo paviršiaus, yra tos pačios parabolos dalys. Lippmanas maždaug tai įrodė aprašytais čia bandymais su savo elektrometru. Pridėjus prie elektrometro potencialų skirtumą apie 1 voltą, jis pasiekė paviršiaus įtempimo maksimumą. Kadangi pasiekus tokią padėtį gyvsidabrio paviršius yra visai liuosas nuo dvigubo elektriško sluoksnio veikimo bent apytikriai, tai tasai maksimumas turėtų būti tas pats įvairių elektrolitų tirpalams, nepaisant to, kad potencialų skirtumas, reikalingas tokiam maksimumui pasiekti, pareina nuo elektrolito prigimties. Ostwaldas su Lippmano kapiliariniu elektrometru patikrino šitą dalyką. Jis konstatavo, kad naturalinis gyvsidabrio paviršiaus įtempimas gyvsidabrio kontakte su sieros rūkšties, fosforinės rūkšties, HCl, HBr decinormalinės koncentracijos tirpalais svyravo tarp

485 ir 464 milimetrų gyvsidabrio stulpo. Šitie svyravimai, žinoma, atitinka įvairiems gyvsidabrio kontakto potencialams kontakte su paminėtais čia elektrolitais. Tuo tarpu maksimum paviršiaus įtempimas visais atvejais svyravo tik tarp 638 ir 644 milimetrų gyvsidabrio stulpo. Vadinasi, praktiškai galima laikyti, kad maksimum paviršiaus įtempimas buvo tas pats.

Ir Helmholtzas ir Lippmanas abudu manė, kad gyvsidabrio paviršiaus įtempimo depresija pareina tik nuo dvigubo elektros sluoksnio, vadinasi yra tik elektrostatinio efekto vaisius. Tegu gyvsidabrio paviršiaus didumas bus  $A$  cm.<sup>2</sup>, įlydis ant jo  $Q$  kulonų. Tad padidinus įlydį begalo mažu dydžiu  $dQ$  ir paviršius atitinkamai padidės begalo mažu dydžiu  $dA$ ; atitinkamai ir energijos atmaina bus begalo maža  $dE$ . Jeigu elektrolito potencialas yra 0, o gyvsidabrio potencialas  $\pi$ , tai šita energijos atmaina išreiškiama tokia lygtimi:

$$dE = SdA + \pi dQ.$$

S šitoje lygtyje reiškia gyvsidabrio paviršiaus įtempimą, o  $Q=cA\pi$ . Čia  $c$  reiškia kondensatoriaus talpumą ploto paviršiaus vienetui (dvigubas elektros sluoksnis ant gyvsidabrio paviršiaus yra tolygus kondensatoriui).

Taigi mes turime:  $dQ = cAd\pi + \pi c dA$  ir  $dE = SdA + \pi dQ = SdA + \pi c dA + \pi c dA = (S + \pi^2 c) dA + \pi d\pi cA$ . Bet  $dE$  yra tobulas arba pilnas diferencialas, vadinasi

$$\frac{\partial}{\partial A} \left( \frac{\partial E}{\partial \pi} \right) A = \frac{\partial}{\partial \pi} \left( \frac{\partial E}{\partial A} \right) A$$

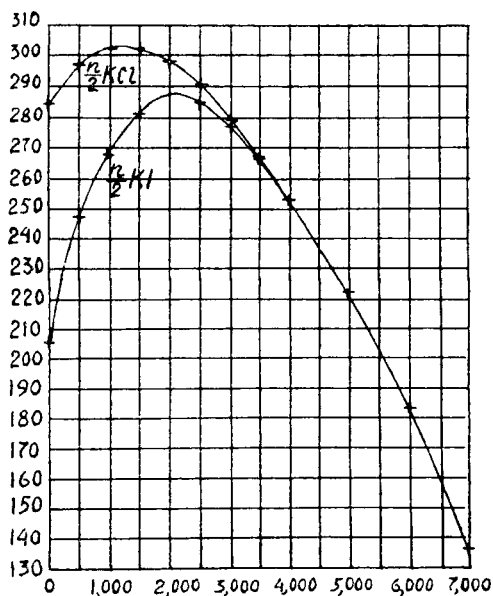
Atsižvelgdami į tai iš energijos atmainos lygties mes gauname:  
 $\frac{dS}{d\pi} = -c\pi$  arba  $dS = -c\pi \cdot d\pi$  arba integruotojo formoje:

$$S = -\frac{1}{2} c\pi^2 + S_0.$$

Išeina parabolos lygtis. Sitoje lygtyje konstanta  $S_0$  reiškia gyvsidabrio paviršiaus įtempimą, kada tas paviršius elektriškai neutralus, o  $S$  — sumažintą gyvsidabrio paviršiaus įtempimą, kada tas paviršius turi potencialą  $\pi$  iš atžvilgio į elektrolitą.

Bet tolimesni šitos problemos tyrinėjimai parodė, kad gyvsidabrio paviršiaus įtempimas ir to įtempimo maksimumas yra ne tik elektrostatinio efekto vaisius, bet pareina dar nuo elektrolito prigimties ir jo koncentracijos. Visų pirma J. Smith'o tyrinėjimai parodė, kad potencialų skirtumas tarp gyvsidabrio menisko ir elektrolito pereinant nuo elektrolito į elektrolitą netoks, kokio laukiama, ir kad kreivė toli gražu nesimetriška. Tai rodo 41 pieš., paimtas iš Smith'o darbų.

Smith'as sekė gyvsidabrio paviršiaus įtempimo variacijas 0,5 N KCl tirpale ir 0,5 N KJ tirpale. Abscisėmis atidėta elektrovaromoji jėga, priėmus 1 volta=5000, o ordinatėmis atidėtas gyvsidabrio paviršiaus įtempimas. Iš diagramos visai aišku, kad kreivės dėl dviejų tos pačios koncentracijos tirpalų ir to paties disociacijos laipsnio elektrolitų, kurie skiriasi anionu, toli gražu nesimetriškos ir paviršiaus įtempimo maksimumas



41 pieš.

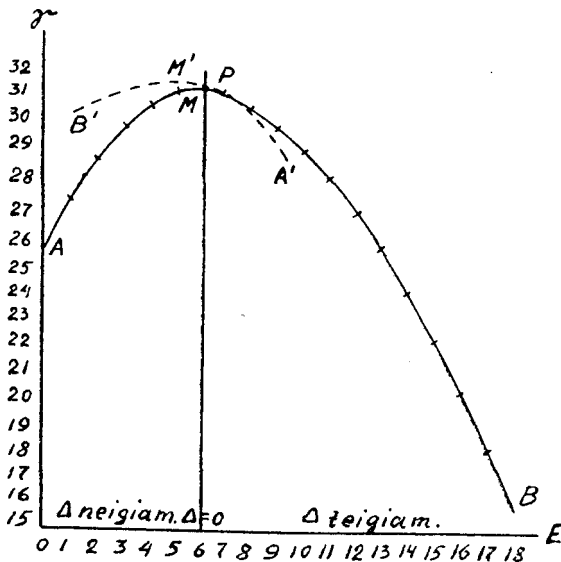
ant vienos ir ant antros kreivės ne tas pats. Abidvi kreivės susilieja tik peržengus tą maksimumą ir peržengus voltažą apie 0,8 volto. Šiaip jau kylančios kreivių dalys griežtai skiriasi viena nuo antros. KCl tirpalo kreivė rodo didesnę maksimumą, kuris pasiekiamas pridėjus prie kapiliarinio elektrometro išoriniai elektrovaromąją jėgą 0,2 volto. KJ kreivės maksimumas mažesnis ir atitinka didesnę voltažą, apie 0,4 volto. Taigi iš šitų kreivių aišku, kad į gyvsidabrio paviršiaus įtempimą turi įtakos ne vien dvigubas elektros sluoksnis, bet ir tirpalo prigimtis. Todėl anksčiau duotą šito fenomeno paprastą teoriją reikalinga papildyti. Taigi van Laar ir pamėgino praplėsti teoriją ir pritaikinti ją tiksliau kapiliarinio elektrometro

sąlygoms. Priimdamas domėn ne tik elektrostatinį efektą, bet ir ionų reikšmę artimiausiame nuo gyvsidabrio paviršiaus sluoksnyje ta prasme, kad tie ionai daugiau ar mažiau adsorbuojami gyvsidabrio paviršiaus, van Laar rado reikalo į virš duotą paviršiaus įtempimo lygtį įvesti dar vieną narį ir, be to, pabrėžti, kad tas narys pareina nuo to, kokie ionai, kationai ar anionai, adsorbuojami. Vadinasi, teigiamam ir neigiamam paviršiaus įlydžiui, paviršiaus įtempimo lygtyje priseina imti skirtingus narius. Tokiu būdu vieton lygties  $S=S_0-\frac{1}{2}c\pi^2$  gauname dvi lygtis:

$$S_1 = S_0 + b_1\pi - \frac{1}{2}c\pi^2 \text{ ir}$$

$$S_2 = S_0 + b_2\pi - \frac{1}{2}c\pi^2.$$

Taigi pirmoji šitų lygčių galioja kylančiai kreivės daliai (teigiamiesiems potencialams), o antroji puolančiai kreivės daliai (neigiamiesiems potencialams). Van Laar įsitikino, kad šitos lygtys visai atitinka Smith'o kreives (41 pieš.). Taigi aišku, kad kylanti kreivės dalis atitinka vieną parabolą, puolanti kitą parabolą.

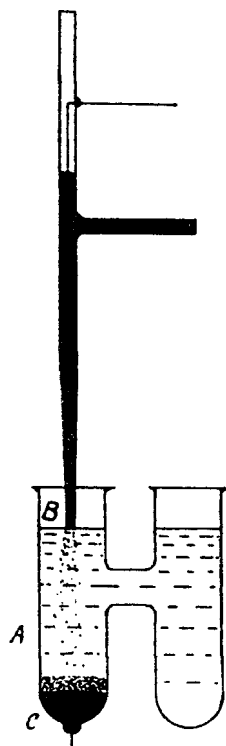


42 pieš.

42 pieš. Kreivė atvaizduoja Smith'o matavimus su 0,1 N KCl. AP yra kylanti kreivės dalis ir apima voltažus mažesnius kaip

0,6 volto su teigiamu gyvsidabrio paviršiaus įlydžiu. Šita kreivė turi maksimumą taške M. PB yra puolanti kreivės dalis su neigiamu gyvsidabrio paviršiaus įlydžiu. Van Laar parodė, kad kylanti kreivės dalis yra parabolos dalis, kuriai tinka pirmoji lygtis, o puolanti yra kitos parabolos dalis, kuriai tinka antroji lygtis. Todėl, van Laar nuomone, ten, kur tos dvi parabolos susikerta, ir pasiekama tokia padėtis, kurioje ant gyvsidabrio paviršiaus visai nėra elektros įlydžio. Ištiesus tolydiniai, kaip rodo punktyrų linijos, kylančią ir puolančią kreivės dalis, randamas taškas P, t. y. nulinės elektrifikacijos taškas. Bet jis nesutampa su paviršiaus maksimum įtempimo tašku M. Iš diagramos matyti, kad skirtumas tarp šitų dviejų taškų MP yra apie 0,04 volto. Vadinasi, šiuo atveju paviršiaus įtempimo maksimumas pasiekiamas tada, kada gyvsidabrio potencialas iš atžvilgio į elektrolitą yra 0,04 volto. Reiškia, maksimum paviršiaus įtempimas kapiliariniam elektrometre neatitinka nulinę gyvsidabrio elektrifikacijos tašką.

Paminėsime čia dar vieną pastangą nustatyti absolitinį gyvsidabrio potencialą, būtent varvantį gyvsidabrio elektrodą, kurio idėja priklauso Helmholtzui ir kurio schemą atvaizduoja 43 pieš. Mes čia turime ilgoką stiklo vamzdį iki 2 mtr., kuris baigiasi kapiliare su siaura skyle. Kapiliarės B galas vos vos įeina į elektrolitą, kuris užpildo cilindrą A. Ant to cilindro dugno turime storoką gyvsidabrio sluoksnį, o ant to gyvsidabrio sluoksnio ploną merkuro druskos sluoksnį. Dėka tam sluoksniui elektrolitas cilindry A prisotintas merkuro druska ir be to, tos druskos sluoksnis neprileidžia gyvsidabrio paviršiaus poliarizacijos. Mes galime taip sureguliuoti gyvsidabrio stulpą stiklo vamzdyje, kad iš siauros skylės vamzdžio apačioje gyvsidabris pereitų į elektrolitą lašais, kurie seka vienas antrą pakankamai greitai. Svar-



43 pieš

bu, kad lašai susidarytų pačiame viršutiniame elektroli-  
to tirpalo sluoksnyje. Kaip jau 4 § (žiūr. 16 piešinį) pa-  
rodyta kiekvienas lašas, patekęs į elektrolitą, apsitrau-  
kia dvigubu elektros sluoksniu, todėl kad ant lašo pavir-  
šiaus išsilydina merkuro ionai, o arti nuo to paviršiaus pasi-  
lieka ekvivalentingas kiekis anionų. Pasiekęs gyvsidabrio masę  
C cilinderio dugne, tas lašas susilieja su gyvsidabrio mase, o  
merkuro ionai ir anionai, kuriuos jis nešė, jungiasi tarp savęs,  
taip kad ilgainiui merkuro druskos koncentracija cilinderio A  
apačioj turi padidėti. Bet jeigu lašai seka vienas kitą greitai,  
tai merkuro ionai ten, kur susidaro lašai, greitai išsemiami, o  
jų papildymas pareina nuo difuzijos. Kadangi difuzija yra  
lėtas procesas, tai labai greitai susidaro tokia padėtis, kad  
krintas žemyn lašas nebegauna merkuro ionų ir todėl to lašo  
potencialas iš atžvilgio į elektrolitą, lygiai kaip ir gyvsidabrio  
potencialas stiklo vamzdy darosi lygūs 0. Vadinasi, varvantis  
gyvsidabrio elektrodas yra nulinio potencialo elektrodas. Todėl  
išmatavę potencialų skirtumą tarp B ir C (tarp gyvsidabrio  
stiklo vamzdyje ir gyvsidabrio C cilinderio A dugne), mes nu-  
statysime absoliutinį gyvsidabrio C potencialą iš atžvilgio į tą  
elektrolitą, kuris randasi cilindry A.

Savaime suprantama, kad nulinis gyvsidabrio lašų poten-  
cialas bus pasiektas tik tada, kada gyvsidabrio tirpingumo  
spaudimas ir gyvsidabrio ionų osmotinis spaudimas bus lygūs.  
Šitokią padėtį netaip lengva pasiekti ir todėl manipuluoti su  
varvančiu gyvsidabrio elektrodu itin kėblus dalykas. Reikalinga  
tokiai padėčiai pasiekti gyvsidabrio ionų koncentracija yra la-  
bai maža. Pavyzdžiui, Palmajer parodė, kad, sulyginti, lengva  
pasiekti nulinę potencialo padėtį vartojant KCl ir KCN tirpa-  
lus, pridėjus prie jų  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Palmajer tokiu būdu pirmutinis  
nustatė absoliutinį kalomelio elektrodo potencialą, sudarydamas  
galvaninę celę iš varvančio elektrodo ir kalomelio elektrodo.  
Jeigu tik tikėti, kad varvančio elektrodo potencialas yra 0, tai  
normalinio kalomelio elektrodo potencialas išeina  $0,5732 \pm 0,0003$   
temperatūra  $18^\circ$ . Savaime suprantama, kad matuojant elektro-  
varomąją jėgą tarp varvančio gyvsidabrio elektrodo ir kalo-  
melio elektrodo, reikia padaryti pataisą dėl skysčių kontakto  
potencialo. Taigi absoliutinis normalinio kalomelio elektrodo  
potencialas ne  $+0,560$ , o  $+0,573$ . Bet minėti jau Smith ir

Moss abejingai žiūri ir į Palmaerio skaičių. Tie du tyrinėtojai ištyrę visą eilę vadinamų 0 - tirpalų, t. y. tokių tirpalų, kuriuose potencialų skirtumas tarp varvančio gyvsidabrio elektrodo ir ramaus gyvsidabrio elektrodo yra 0. Jie įrodė, kad potencialų skirtumas tarp gyvsidabrio ir įvairių 0 - tirpalų ne tas pats. Nulinių tirpalų potencialų skirtumą iš atžvilgio į gyvsidabrį jie matavo sujungę su decinormaliniu kalomelio elektrodu. Be to, jie išmatavo ir potencialų skirtumus tarp įvairių nulinių tirpalų. Savo matavimais jie parodė, kad jeigu priimti, kad nulinių tirpalų potencialas iš atžvilgio į gyvsidabrį yra 0, tai decinormaliniam kalomelio elektrodui teks priskirti vertes, kurios svyruoja tarp 0,53 ir 0,79 volto. Iš čia jie buvo priversti padaryti išvadą, kad potencialų skirtumas tarp 0 - tirpalo ir gyvsidabrio ne nulis.

Prie tokių pat išvadų priėjo ir Smithas pasirėmęs savo ankstyvesniais galvaninių celių  $\text{Hg} | \text{KJ} || \text{KCl} \downarrow$  elektrovaromosios jėgos matavimais. Čia vertikalinė iėšmutė reiškia varvantį gyvsidabrio elektrodą. Smithas gavo tokius rezultatus:

$$\downarrow \text{KCl (0,5 N)} || \text{KCl (0,5 N)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} = 0,522 \text{ volto}$$

$$\downarrow \text{KJ (0,5 N)} || \text{KCl (0,5 N)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} = 0,784 \quad "$$

$$\downarrow \text{KJ (0,5 N)} || \text{KJ (0,5 N)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} = 0,383 \quad "$$

$$\downarrow \text{KCl (0,5 N)} || \text{KJ (0,5 N)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} = 0,127 \quad "$$

Skirtumas tarp antros ir pirmos čia duotų elektrovaromųjų jėgų yra 0,262 volto, o tarp trečios ir ketvirtos 0,256 volto, bet tie skirtumai yra ne kas kita, kaip kontakto potencialai tarp šių tirpalų:

$$\text{KJ (0,5 N)} || \text{KCl (0,5 N)}.$$

Tikrenybėje šitas kontakto potencialas yra labai mažas, būtent, 0,00017 volto. Taigi iš čia iėšina, kad lašų elektrodas nėra tikras nulinis elektrodas ir kad jo pagalba gauti absoliutiniai potencialai nėra tikri.

Taigi paprasta Helmholtzo - Lippmano elektrostatinio efekto teorija neišsprendžia paliestų čia elektrokapiliaringumo fenomenų. Šitą teoriją reikia papildyti adsorbcijos fenomenais tarpfazinėje plokštumoje. Tiksliai kalbant, mes visuomet turime dviejų fazių kontakto vietoje ne plokštumą, bet tam tikro kad ir labai nedidelio storumo plokštelę arba filmą. Taigi tarp dviejų fazių niekuomet nėra griežto rubežiaus, perėjimas nuo



vienos fazės į antrą yra tolydinis. Tasai perėjimas sudaro kaip ir trečią fazę, kurioje ir reiškiasi adsorbcijos fenomenai, teoretiniai išnagrinėti Gibbso ir mano smulkiau aprašyti cheminės pusiausviros moksle, puslap. 248—254. Ten išvesta ir Gibbso adsorbcijos lygtis, būtent  $u = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{dS}{dC}$ . Cia u reiškia medžiagos perteklių gr. moliais skaitant 1 cm.<sup>2</sup> tarpfazinės plokštumos, o C reiškia medžiagos koncentraciją tirpale. Taigi iš šitos lygties išeina, kad jeigu  $\frac{dS}{dC}$  yra teigiamas dydis, tai koncentracija medžiagos paviršutiniame sluoksnyje mažėja, ir atbulai, jeigu  $\frac{dS}{dC}$  neigiamas dydis, tai koncentracija paviršutiniame sluoksnyje didėja. Vadinasi, yra tokių medžiagų, kurios didina paviršiaus įtempimą ir yra tokių, kurios tą paviršiaus įtempimą mažina. Paskutinės rūšies medžiagos vadinasi kapiliariniai aktingomis, o pirmos rūšies medžiagos kapiliariniai neaktingomis. Kapiliariniai aktingos medžiagos ne tik mažina paviršiaus įtempimą ir žemina elektro-kapiliarinės kreivės maksimumo tašką, bet sudaro tos kreivės perstumą į dešinę arba į kairę pusę. Šitos perstumos linkmė pareina nuo to, kurie ionai, anionai ar kationai aktingi. Jeigu aktingi anionai, o kationai neaktingi (žiūr. 41 pieš.), tai tarpfazinėje plokštumoje vyraus anionai, kada ant gyvsidabrio paviršiaus yra teigiamas įlydis, ir todėl kylanti elektro-kapiliarinės kreivės dalis bus slopinama. Antra vertus, tuomet, kada gyvsidabrio paviršius bus užtaisytas neigiamai, tarpfazinėje plokštumoje vyraus kationai, ir jeigu jie neaktingi, tai jie ir neturės jokios įtakos į puolančią elektro-kapiliarinės kreivės dalį. Vadinasi, ta kreivės dalis nebus nuslopinta.

Maksimum paviršiaus įtempimo taškui galioja sąlyga  $dS = 0$ . Vadinasi, begalo mažai keičiant pridėtą išorai voltažą šitame taške paviršiaus įtempimo ir koncentracijos variacijų nėra. Todėl aišku, kad pasiekus maksimum paviršiaus įtempimą gyvsidabris turi būti užtaisytas neigiamai, nes turi būti balansuota adsorbcijos jėga, kuri traukia į tarpfazinį sluoksnį kapiliariniai aktingus anionus.

Atbulai, jeigu aktingi kationai, tai bus nuslopinta puolanti elektrokapiliarinės kreivės dalis ir tos kreivės maksimumas bus

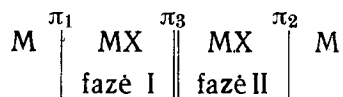
pažemintas, o gyvsidabris, pasiekus maksimum paviršiaus įtempimą, bus užtaisytas teigiamai, kad balansuoti adsorbcijos jėgą, kuri dabar ypatingai traukia į tarpfazinį sluoksnį kationus (vadinasi, adsorbcijos jėga čia bus balansuojama veikiančios prieš ją elektrostatinės atsparos jėgos). Taigi aišku, kad esant tirpale kapiliariniai aktingoms medžiagoms, gyvsidabrio paviršiaus įtempimo maksimumas jokių būdu nereiškia, kad pasiektas gyvsidabrio nulinis potencialas. Mes tada turime, kad ir nedidelį, arba teigiamą arba neigiamą įlydį ant gyvsidabrio paviršiaus.

Iš viso to aišku, kad maksimum paviršiaus įtempimo taškas atitinka nulį potencialą tarp kapiliarinio elektrodo ir tirpalo visais tais atvejais, kada mes tirpale turime kapiliariniai neaktingas medžiagas (neaktingus anionus ir neaktingus kationus). Iš čia išeina, kad elektrovaromoji jėga galvaninės celės, sudarytos tokiais neaktingais tirpalais, turi būti lygi potencialų skirtumui, kurie atitinka tų tirpalų maksimumus. Pavyzdžiui, maksimumas sistemos  $\text{HCl (N) Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$  atitinka potencialą  $+ 0,560$ , o sistemos  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{N})\text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}$   $+ 0,926$ . Skirtumas tarp tų maksimumų yra  $0,366$  volto. Sudarome galvaninę celę iš šitų tirpalų ir gyvsidabrio elektrodų:  $\text{Hg} | \text{HCl(N)} || \text{H}_2\text{SO}_4(\text{N})\text{Hg}$ , matuojame jos elektrovaromąją jėgą ir randame  $+ 0,367$  volto. Vadinasi, elektrovaromoji jėga tikrai yra lygi atitinkančių maksimumus potencialų skirtumui. Savaiame suprantama, kad šita išvada netinka kapiliariniai aktingiems tirpalams, nes aktingas ionas, kaip jau mes žinome, slopina vieną elektrokapiliarinės kreivės dalį. Jeigu aktingas anionas, tai puolanti kreivės dalis eina taip, kaip ji eitų aktin-gam tirpale. Taigi, jeigu mes turime du tirpalus su skirtingais aktingais anionais, kaip, sakysime,  $\text{KCl}$  ir  $\text{KJ}$  (žiūr. 41 pieš.), tai abiems tiems tirpalams puolančios kreivių dalys yra tokios, kokios jos būtų, jeigu mes turėtumėm neaktingus tirpalus, ir todėl gulščias atokumas tarp tokių dviejų krintančių kreivės dalių bus lygus elektrovaromajai jėgai galvaninės celės, sudarytos iš gyvsidabrio elektrodų ir tirpalų  $\text{KCl}$  ir  $\text{KJ}$ . Pavyzdžiui, krintančių kreivės dalių  $\text{KCl}$  ir  $\text{KJ}$   $0,5 \text{ N}$  gulščias skirtumas atitinka voltažą  $0,399$  volto. Galvaninės celės

$\text{Hg} | \text{KJ}(0,5 \text{ N}) || \text{KCl}(0,5 \text{ N})\text{Hg}$   
elektrovaromoji jėga yra  $0,394$  volto.

Mes čia visą laiką kalbėjome apie elektrokapiliarinius fenomenus tarpfazinėje plokštumoje tarp gyvsidabrio ir įvairių elektrolitų tirpalų. Panašius fenomenus mes konstatuojame ir su skystomis amalgamomis. Skystų amalgamų paviršiaus įtempimo kreivės neidentiškos, bet visai panašios gyvsidabrio paviršiaus įtempimo kreivėms. Tas pats reikia pasakyti apie švino, bismuto ir vario skystas amalgamas. Kada mes turime kontaktą tarp metalo ir elektrolito arba amalgamos ir elektrolito, tai tada mums tenka skaitytis tik su viena ionų rūšimi, būtent, su metalo kationu, kuris pareina iš vienos fazės į antrą. Bet, jeigu mes kontakte turime tokius du skysčius, kaip, pavyzdžiui, tirpalas vandeny ir kokią nors skystą organinę medžiagą, tai prisieina skaitytis su perkėlimu ir padalinimu įvairių ionų, sudarančių dviejų skysčių dalis. Šitos rūšies kontakto vietoje kapiliariniai fenomenai iki šiol ištirti labai mažai. Paminėsime čia Kriučkovo ir Kandidovo kapiliarinį elektrometrą, sudarytą iš etyl eterio prisotinto uranil nitratu, kaip viena fazė, ir iš vandens tirpalo ir uranil nitrato, kaip antra fazė. Minėti tyrinėtojai gavo šitokiam kontaktui elektrokapiliarinę kreivę su maksimumu, kada išoriai pridėtos elektrovaromosios jėgos teigiamas elektrodas buvo įkištas į vandens tirpalą, o neigiamas į eterio tirpalą.

Wildas nustatė elektrokapiliarines kreives įvairių elektrolitų tirpalams įvairiuose tirpintuvuose išėmus vandenį. Iš šitų kreivių apskaityta tokių galvaninių celių elektrovaromoji jėga:



ir tie apskaitymai pakankamai sudera su tiesioginiais matavimais. Išdava panašių matavimų yra ta, kad visais atvejais  $\pi_1 = \pi_2$ . Kadangi iš esmės  $\pi_3 = \pi_1 + \pi_2$ , tai aišku, kad visais atvejais  $\pi_3$  arba 0 arba labai mažas dydis, mažesnis kaip 5—10 milivoltų. Šita išvada galioja visokiems tirpintuvams, bet negalima tvirtinti, kad ji galioja visokiems ionams.

Įvairios naujos elektrokapiliarinių fenomenų teorijos skaitosi netik su ta paviršiaus energija, kuri pareina nuo dvigubo elektros sluoksnio, bet ir su neelektriškos kilmės paviršiaus

energija. Šitas aišku iš to, kas anksčiau pasakyta apie adsorbcijos ir kapiliariniai aktingų ir neaktingų medžiagų reikšmę. Žodžiu, pridėję potencialų skirtumą prie tarpfazinio sluoksnio, mes turėsime variaciją netik elektrostatinės paviršiaus energijos, bet ir medžiagos padalinimo arti nuo tarpfazinės plokštumos. Todėl naujose teorijose turi didelės reikšmės Gibbso adsorbcijos lygtis. Bet Bulteris iškelia abejonių dėl tos lygties tinkamumo visiems elektrokapiliarinių fenomenų ypatumams suprasti. Nesigilindami į Butlerio teoriją, kuri iki šiol nepatikrinta, duodame čia tik jo lygtį paviršiaus įtempimo variacijai priklausomybėje nuo potencialo:

$$\frac{dS}{d\pi} = -2Q_0 - C_{Hg} q_{Hg} - \sum \frac{d}{d\pi} \int C_i dF_i$$

Šitoje lygtyje pirmas narys iš dešinės pusės  $2Q_0$  išreiškia elektrostatinį efektą, antras adsorbuotų gyvsidabrio ionų efektą ir trečias kitų adsorbuotų ionų ir molekulių efektą.

Kas anksčiau pasakyta apie kapiliarinį elektrometrą, galioja ir lašų elektrodui. Tasai elektrodas yra to paties potencialo kaip ir tirpalas tik tada, kada tirpale nėra kapiliariniai aktingų ionų. Bet nėra abejonės, kad lašų elektrodo potencialas skirsis nuo tirpalo potencialo visais tais atvejais, kada tirpale yra aktingi ionai. Tokiais atvejais elektros įlydis ant gyvsidabrio, skaitant paviršiaus vienetui, bus tas pats, koki tas paviršius turi kada jo įtempimas yra minimalis. Gyvsidabrio lašai netikėtai paima arba atiduoda merkuro ionus, bet dar adsorbuoja kapiliariniai aktingus ionus, jeigu tik tokių ionų yra. Todėl ten, kur lašų srovė įeina į tirpalą, gyvsidabrio paviršiaus elektros įlydis balansuoja to paties ženklo aktingų ionų adsorbciją. Žodžiu, turėdami kapiliariniai neaktingus tirpalus, mes galime nustatyti tikrus pavienius absoliutinius potencialus ir su pagalba elektrokapiliarinių kreivių (naudojantis elektrokapiliariniu elektrometru) ir su pagalba lašų elektrodo. Abudu šitie metodai neduoda absoliutinių potencialų, kada tirpaluose yra kapiliariniai aktingos medžiagos.

Paminėsime čia dar Libreicho bandymus, kuriais jis konstatavo, kad kapiliarinių kreivių maksimumai su kai kuriais elektrolitais atitinka hidroksidų susidarymą ant gyvsidabrio

paviršiaus. Peržengus maksimumą ant gyvsidabrio paviršiaus išsilydina H, kuris ir paliuosuoja tą paviršių nuo hidroksidų. Tai reiškia, kad neigiama kreivės dalis atitinka gryną metaliską gyvsidabrio paviršių, o teigiama kreivė dalis ir jos maksimumas atitinka gyvsidabrio paviršių, aptrauktą hidroksidų arba bazinių druskų filmu. Paviršiaus valymas prasideda maksimumo taške. Taigi Liebreichas ir aiškina eletrokapiliarinių kreivių anomalijas hidroksidų susidarymu ir jų redukcija. Netenka abejoti, kad paviršiaus įtempimo depresija yra susijusi su hidroksidų arba bazinių druskų tirpimu gyvsidabry arba, dar tiksliau kalbant, su atitinkamų ionų tirpimu.

Helmholtzas ir Lippmanas manė, kad galima nustatyti gyvsidabrio absoliutinį potencialą pasirinkus elektrokapiliariniais fenomenais, prileisdami, kad dvigubas elektros sluoksnis išnyksta, kada paviršiaus įtempimas pasiekia maksimumą. Jeigu taip būtų, tai ištikrųjų paviršiaus įtempimo maksimumas atitiktų nulinį gyvsidabrio potencialą ir sujungę gyvsidabrio meniską su gyvsidabrio elektrodu kontakte su tuo ar kitu elektrolitu galėtume išmatuoti absoliutinį to gyvsidabrio elektrodo potencialą. Bet mes jau matėme, kad tokią padėtį galima prileisti tik išimtiniais atsitikimais, kada mes turime kapiliariniai neaktingus tirpalus. Bet ir toke neaktingi tirpalai gali turėti poliarines molekules, vadinamus molekuliniais dipolius. Todėl net ir prašalinus dvigubą elektros sluoksnį išoriai pridėtu voltažu nėra jokios garantijos, kad arti nuo gyvsidabrio paviršiaus nesusidarys vėl dvigubas elektros sluoksnis, nes artimiausiame nuo gyvsidabrio paviršiaus sluoksnyje dipolinių molekulių tam tikra orientacija susidarys dvigubas elektros sluoksnis. Kadangi beveik visai negalime eliminuoti elektriškai užtaisytų sluoksnių, tai absoliutinio potencialo arba 0 — potencialo ideja nustoja prasmės. Blieka tik operuoti tais relatyviais potencialais, apie kuriuos buvo kalba 4 ir 5 § §.

Išoriai pridėta elektrovaromoji jėga dažnai sudaro skysčio perstūmą išilgai kontakto paviršiaus tarp skysčio ir kieto kūno. Pavyzdžiui, elektrostatinės jėgos poveiky skystis slenka išilgai kapiliarinių vamzdžių arba per diafragmą. Šitas fenomenas vadinasi elektroendosmozu. Pirmutinis jį konstatavo 1809 m. Maskvos fizikas Reussas. Perrinas mano, kad tokiais atvejais vidurinės kapiliarinių vamzdžių sienos apklotos dvigubu

elektros sluoksniu, kurio vienas įlydis randasi ant stiklo, o antras ant skysčio artimiausiame kontakte su stiklu. Todėl pridėjus prie kapiliarinio vamzdžio galų išoriai potencialų skirtumą, judomoji skysta dalis slenkia iš atžvilgio į nejudomą stiklo sluoksnį. To slenkimo kryptis pareina nuo elektros įlydžio ženklą ant skysčio paviršiaus. Kalbamasis čia dvigubas elektros sluoksnis yra visais žvilgsniais panašus į kondensatorių, įkrautą iki tam tikro potencialo. Paprastai kietų kūnų dauguma kontakte su tyru vandeniu užsitaiso elektriškai neigiamai, o tyras vanduo elektriškai teigiamai ir todėl elektrostatinio lauko įtakoje vanduo slenka stiklo, kvarco arba šelako kapiliariniuose vamzdžiuose ir per molio, karborundo ir azbesto diafragmas neigiamo polio link. Iš įvairių veiksnių, kurie turi įtakos į elektros endosmozą, paminėsime čionai pridėtą išoriai elektrovaramąją jėgą, diafragmos rūšį ir padėtį, elektrolitų rūšį ir jų koncentraciją ir galop temperatūrą.

Jau Perrinas konstatavo, kad neigiamai užtaisytos diafragmos darosi dar neigiamesnės pridendant prie vandens šarmo, o pridendant prie vandens rūkšties tos diafragmos darosi mažiau neigiamos. Didinant rūkšties koncentraciją, diafragma darosi elektriškai neitrali ir galop užsitaiso teigiamai. Savaimi ateina į galvą mintis, kad neigiamas diafragmų įlydis tyrame vandeny pareina nuo hidroksilo ionų adsorbcijos. Diafragma smarkiau adsorbuoja hidroksilo ionus, kaip H<sup>+</sup> ionus, todėl pridendant prie vandens šarmų diafragmą darosi neigiamesnė. Rūkšties tirpale hidroksilo ionų koncentracija smarkiai sumažinta. Todėl diafragma relatyviai smarkiau adsorbuoja H<sup>+</sup> ionus, kurie neitralizuoja diafragmos neigiamą įlydį ir galop suteikia jai teigiamą įlydį. Aplamai, pridendant prie vandens druskų, kationai daro diafragmą teigiamesnę ir mažina potencialų skirtumą tarp diafragmos ir tirpalo juo labiau, juo didesnis kationų valentingumas, o druskos anionai aplamai didina neigiamą diafragmos įlydį ir tokiu būdu didina potencialų skirtumą tarp diafragmos ir tirpalo ir juo smarkiau, juo didesnis anionų valentingumas.

Elektros endosmozo greitumą per siaurą vamzdį galima išreikšti tokia lygtimi: 
$$v = \frac{i\Delta V D}{4\pi\eta\sigma}$$
. Čia v reiškia skysčio tūrį cm<sup>3</sup>, kuris per laiko vienetą pereina per siauro vamzdžio skers-

piūvį,  $\Delta V$  reiškia dvigubo elektros sluoksnio potencialų skirtumą,  $D$  medio tarp elektros sluoksnių dielektrinę konstantą,  $\eta$  — skysčio klampumo koeficientą,  $i$  — srovės stiprumą ir  $\sigma$  lyginamąjį tirpalo laidumą.

Jeigu mes paimsime stiklo indą su vandeniu, perskirsime šitą indą į dvi dali diafragma, įkišime į abidvi to indo puses Pt elektrodus ir paleisime elektros srovę iš baterijos, tai iš to kas anksčiau pasakyta seka, kad vandens lygmė katodo srityje kils, o anodo srityje puls. Taigi susidarys hidrostatinis spaudimas, kuris veiks prieš išoriai pridėtą elektrostatinį lauką ir galop sustabdys elektros endosmozą.

Minimą čia hidrostatinį spaudimą galima išmatuoti ir apskaityti pagal formulę:  $p = \frac{2\Delta VDE}{A}$ . Čia  $p$  reiškia hidrostatinį spaudimą.  $E$  — išoriai pridėtą elektrovaromąją jėgą,  $D$  — dielektrinę medio konstantą ir  $A$  — vamzdžio skerspiūvį, jeigu endosmozas sekamas siaurame  $U$  formos vamzdyje.

Koloidiniuose tirpaluose mes turime kietas ar skystas elektriškai užtaisytas daleles. Jeigu į tokį tirpalą įkišti du Pt elektrodus ir prie tų elektrodų išoriai pridėti elektrovaromąją jėgą, tai koloidinės dalelės slenka katodo link, jeigu jos užtaisytos teigiamai, ir anodo link, jeigu jos užtaisytos neigiamai. Šitas fenomenas vadinasi kataforezium ir jis yra atvirkščias elektros endosmozui, nes čia mes turime kietų dalelių relatyvų slenkimą (iš atžvilgio į skystį). Šitą fenomeną irgi pirmutinis surado jau minėtas Maskvos fizikas Reussas.

Pridedant prie tokio koloidinio tirpalo nedidelius kiekius elektrolitų, kataforezis silpnėja ir galop sustoja kada prasideda kietų dalelių vadinama koaguliacija, t. y. susibūrimas smulkių koloidinių dalelių didesniais agregatais ir jų precipitacija. Konstatuota, kad už vis smarkiau precipituoja koloidinės daleles tokie ionai, kurių elektros įlydis yra priešingo ženklo, kaip koloidinių dalelių įlydis, ir precipituoja juos smarkiau, juo aukštesnis tų ionų valentingumas. Taigi ir čia tenka manyti, kad koloidinių dalelių įlydis pareina nuo specifiniai adsorbuotų ionų.

Kataforezio greitumą galime išreikšti tokia formule:

$$u = \frac{\Delta VDE}{4\pi\eta l}$$

Čia  $u$  reiškia greitumą cm.,  $l$  reiškia atokumą tarp elektrodų, o kiti dydžiai, kaip jau anksčiau pasakyta .

Trumpai paminėti čia elektrokinetiniai fenomenai irgi yra elektrokapiliarinių jėgų veikimo vaisius. Jie turi didelės reikšmės koloidų mokslui ir to mokslo taikinimui chemiškos industrijos srityje, ir smulkiau aprašyti mano cheminės pusiausviros moksle (žiūr. puslap. 215—236 ir 255—262).



## 8 §. Galvaninė Poliarizacija.

Poliarizacijos priežastys: koncentracijos atmainos elektrodų srityje, elektrodinių procesų negrįžtamumas vykstant elektrolizui ir įvairių filmų susidarymas ant elektrodų. Kohlrauscho elektrovaromosios jėgos formulė, kada vykstant elektrolizui pasireiškia poliarizacija. Metodai poliarizacijai sekti. Katodinė ir anodinė poliarizacija. Viršvoltažas: katodinis ir anodinis. Metodai viršvoltažui išmatuoti. Viršvoltažo variacijos. Pereinamoji varža. Viršvoltažo reikšmė elektrolitiniams procesams. Katodinio viršvoltažo teorija. Anodinio viršvoltažo teorija. Metalų pasyvumas. Metodai pasyvacijai sekti. Pasyvumo teorijos. Anodinis efektas aukštomis temperaturomis. Depoliarizacija ir jos reikšmė elektrolitiniams procesams.

Jeigu mes turime du skirtingus elektrodus elektrolito tirpale, tai mes turime galvaninę celę. Tos celės elektrovaromąją jėgą galima iš anksto apskaityti, jeigu mes žinome kokia chemiška reakcija vyksta galvaninėje celėje. Nustatę tos reakcijos šiliminį efektą kalorimetru, mes galime apskaityti elektrovaromąją jėgą Gibbso—Helmholtzo lygties pagalba, jeigu mes celės elektrovaromąją jėgą išmatuosime įvairoėmis temperatūromis ir surasime tokiu būdu  $\frac{dE}{dT}$  temperatūrinį elektrova-

romosios jėgos koeficientą. Arba mes galime pasinaudoti Nernsto atskirų elektrodų potencialams formule ir normalinių potencialų lentele ir surasti mūsų celės elektrovaromąją jėgą kaipo algebrinę elektrodų potencialų sumą. Tuo ar kitu būdu apskaityta elektrovaromoji jėga atitinka grįžtamąjį procesą celėje.

Pridėję prie tokios celės išoriai elektrovaromąją jėgą, mes apgręšime chemišką procesą. Bet jeigu ta pridėta išoriai elektrovaromoji jėga bus tik truputi didesnė kaip virš minėta grįžtamoji elektrovaromoji jėga, tai dažniausiai elektrolitinis procesas celėje neis. Aplamai šita išoriai pridėta elektrovaromoji jėga, priešingo ženklo kaip chemiško proceso elektrovaromoji

jėga, turi būti šiek tiek didesnė už tą chemiško proceso elektrovaromąją jėgą nes dalis pridėto voltažo, būtent  $iR$  bus galvaninės celės varžos išskvota. Jeigu ta varža labai maža ir srovė maža, tai šitą dalį praktiškai galima bus ignoruoti. Bet kad elektrolitinis procesas eitų aplamai, reikia pridėti išoriai aiškiai didesnę elektrovaromąją jėgą, kaip apgėžiamoji elektrovaromoji jėga. Skirtumas tarp išoriai pridėtos elektrovaromosios jėgos ir apgėžiamos elektrovaromosios jėgos yra poliarizacijos elektrovaromoji jėga, jeigu mes ignoruojame  $iR$ . Todėl, kaip jau pasakyta 3 §, Ohmo dėsnis tokiais atsitikimais galioja tik išoriai pridėtos elektrovaromosios jėgos ir poliarizacijos elektrovaromosios jėgos skirtumui, būtent:

$$i = \frac{E_{\text{išor.}} - E_{\text{poliar.}}}{R}$$

Taigi dėl poliarizacijos atliekant elektrolizą, reikia imti visuomet didesnę voltažą už tą, kuris atitinka grįžtamąją elektrovaromąją jėgą.

Sitas poliarizacijos fenomenas jau šiek tiek paliestas ir apibūdintas 3 § (žiūr. puslap. 100—102) ir 5 § (žiūr. pusl. 187) ir ten jau nurodytos to fenomeno priežastys. Čia tik mes pabrėšime, kad visi fiziniai ir cheminiai procesai elektrodų srityje galima laikyti grįžtamaisiais, kol vartojamos silpnos srovės. Vartojant stipresnes sroves, tie procesai darosi negrįžtamais ir buna galvaninės poliarizacijos priežastimi.

Iš tų priežasčių visų pirma paminėsime čia koncentracijos pasikeitimus vykstant elektrolizui elektrodų srityse. Paimsime, pavyzdžiui, celę, sudarytą iš  $\text{AgNO}_3$  tirpalo ir dviejų  $\text{Ag}$  elektrodų, įkištų į tą tirpalą. Einant Volta pagrindiniu dėsniu tokios celės grįžtamoji elektrovaromoji jėga yra 0. Bet kad eitų elektrolizas, mums reikia pridėti išoriai tam tikrą elektrovaromąją jėgą. Vykstant elektrolizui sidabro plokštelė, kuri yra anodu, siunčia sidabro ioneis į elektrolitą, o ant sidabro plokštelės, kuri yra katodų išsikrauna sidabro ionai iš elektrolito. Todėl  $[\text{Ag}']$  anodo srityje didėja, o katodo srityje mažėja. Tokiu būdu pridėję prie  $\text{Ag}$  plokštelių išoriai elektrovaromąją jėgą mes sudarome  $\text{Ag}$  ionų koncentracijų skirtumą anodo ir katodo srityse, kitaip sakant, sudarome koncentracijos celę,

kurios elektrovaromoji jėga bus atkreipta prieš išoriai pridėta elektrovaromąją jėgą. Dalykas tas, kad padidėjus anodo srityje  $[Ag']$  padidės ir tų ionų osmotinis spaudimas, kuris priešinsis Ag ionizacijai. Priešingai, katodo srityje dėl sumažėjimo  $[Ag']$  sumažės Ag ionų osmotinis spaudimas ir atitinkamai šitų ionų išlydžio potencialas padidės. Taigi  $[Ag']$  padidėjimas anodo srityje veiks prieš Ag ionizaciją, o sumažėjimas  $[Ag']$  katodo srityje veiks prieš Ag ionų deionizaciją arba iškrovimą. Aišku, kad juo didesnė bus išoriai pridėta elektrovaromoji jėga, juo stipresnė bus srovė ir atitinkamai juo žymesnis bus ionų koncentracijos pasikeitimas, vadinasi juo didesnė bus koncentracijos celės elektrovaromoji jėga, atkreipta prieš išoriai pridėta elektrovaromąją jėgą. Šita koncentracijos celės elektrovaromoji jėga ir yra poliarizacijos elektrovaromoji jėga. Sudaryta tokiu būdu poliarizacija vadinasi koncentracijos poliarizacija.

Kada  $AgNO_3$  elektrolizuojamas silpnomis srovėmis, tai koncentracijų pasikeitimai anodo ir katodo srityse nedideli ir pirminė koncentracija tuojau atstatoma difuzijos procesais. Taigi tokiais atsitikimais poliarizacijos elektrovaromoji jėga yra labai maža, beveik 0. Bet kada elektrolizas varomas stipresnėmis srovėmis, tai difuzijos procesai anodo ir katodo srityse nebespėja atstatyti pirminės koncentracijos ir todėl koncentracijos poliarizacija darosi visai apčiuopiama, bet apamai koncentracijos poliarizacijos elektrovaromji jėga yra sulygtinti nedidelė. Vartodami itin stiprias sroves ir atsižvelgdami į difuzijos procesų kompensuojantį efektą mes retai pasieksime tokią padėtį, kada  $[Ag']$  anodo srityje, sakysime, bus 100 kartų didesnė kaip katodo srityje. Tokiu atveju koncentracijos poliarizacijos elektrovaromji jėga bus  $0,059 \lg 10^2 = 0,118$  volto. Šitas dydis tik išimtiniais atsitikimais bus pasiekiamas. Jeigu mes turėsime celę iš  $CuSO_4$  ir dviejų Cu elektrodų, tai koncentracijos poliarizacijos elektrovaromoji jėga bus du syk mažesnė, būtent  $0,029 \lg 10^2 = 0,059$  volto.

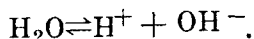
Netik difuzijos procesai stengiasi išlygtinti koncentracijos skirtumus anodo ir katodo srityse, bet ir temperatūros pakilimas, nes difuzijos procesai darosi greitesni aukštesne temperatūra. Be to, einant srovei per celę mes turime kotionų transportą katodo link ir anionų transportą anodo link. Šita ionų murgacija irgi stengiasi sumažinti koncentracijų skirtumus

anodo ir katodo srityse. Stiprinant srovę didėja koncentracijų skirtumas, bet greitėja ir difuzija, be to, greitėja ir ionų migracija. Todėl stiprindami srovę mes pastebėsime, kad koncentracijos poliarizacija didėja ir galop pasiekia tam tikrą nuolatinį dydį. Kada, pavyzdžiui ionų prieauglis anodo srityje bus kompensuotas difuzijos procesu ir ionų migracija, tada mes pasieksime anodo srityje vadinamą stacionarinę padėtį, t. y. tokią padėtį, kada tiek pat ionų pateks iš elektrodo į tirpalą, kiek jų difuzijos keliu ir migracija bus prašalinta nuo anodo. Tas pats reikia pasakyti ir apie katodą: kiek ionų bus iškrauta ant katodo, tiek jų dėka difuzijos ir migracijos pasieks katodo sritį, sakysime, per laiko vienetą.

Iš viso to kas čia pasakyta aišku, kad norint sumažinti koncentracijos poliarizaciją reikia elektrolizuoti kiek galima aukštesnėmis temperatūromis ir uoliai maišyti elektrolitą. Bet, vartojant stipresnes sroves, mes šitomis priemonėmis galime žymiai sumažinti poliarizaciją, bet visai jos nepanaikinsime, todėl, kad kompensacijos procesai, difuzija ir ionų migracija, visgi atsiliks nuo tų procesų, kurie vyksta elektrodų srityse.

Nors vartojant stipresnes sroves ir koncentracijos pasikeitimai elektrodų srityse yra jau negrįžtamieji procesai, bet, praktiškai žiūrint, galima juos laikyti grįžtamais. Daug smarkesnė poliarizacija pasireiškia elektrodų srityse, kada mes ten turime kokius nors negrįžtamus chemiškus procesus. Kol koncentracija mažai keičiasi, reakcijos, kaip H išlydis, metalų elektrodeponavimas, oksidacijos — redukcijos procesai ir anodinis metalų tirpimas, yra grįžtamosios.

Chemiškos reakcijos, kurios stengiasi atstatyti pirminę padėtį elektrodų srityje būna įvairios. Pavyzdžiui, kada ant katodo išsilydina H, [H'] katodo srityje mažėja. Pirminė [H'] atstatoma čia dviem procesais: difuzija ir vandens molekulės disociacija.



Ypatingos reikšmės turi čia disociacija, vadinasi, chemiška reakcija. Kaip tik sumažės [H'], tai pusiausvira atstatoma akimirka, nes vandens ionizacija yra akimirkos reakcija. Panašios rūšies yra kompleksinių anionų disociacija. Pavyzdžiui, kada mes elektrolizuojame konpleksinės druskos  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  tirpalą,

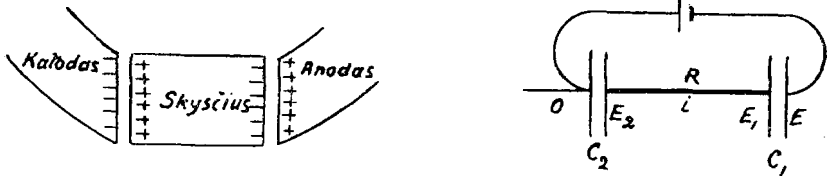
Ag ionų koncentracijos mažėjimas katodo srityje kompensuojamas kompleksinio aniono  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  disociacija. Taigi, jeigu pirminės padėties elektrodo srityje atstatymas pareina nuo panašių chemiškų procesų ir jeigu tie procesai yra žymiai lėtesni kaip elektrodinis procesas, tai mes turėsime galų gale negrįžtamą procesą ir itin žymią poliarizaciją, kurios jau nebe galima išaiškinti koncentracijos pasikeitimais.

Kita poliarizacijos priežastis yra elektrodo medžiagos pasikeitimas. Pavyzdžiui, vartojant anodu dviejų metalų lydinį, visų pirma ionizuojasi ir tirpsta tas lydino metalas, kuris pasižymi didesniu tirpingumo spaudimu. Taigi anodo sudėtis keičiasi ir poliarizacija didėja, kol nebus pasiekta tokia padėtis, kada ant elektrodo prasideda koks nors naujas procesas. Antra vertus, ant katodo dažnai išsilydina kita medžiaga, kuri skiriasi nuo katodo medžiagos, bet jungias su katodo medžiaga arba tirpsta katode, pavyzdž., kada ant Pt katodo išsilydina H, tai Pt. smarkiai adsorbuoja išlydintą vandenilį. Susidaro kaip ir tirpalas H platinoje, vadinasi, katodo medžiaga keičiasi. Tuo atveju mes irgi turime žymią poliarizaciją, kuri auga tol, kol Pt prisisotina H. Tada H perteklius pasiliuosuoja burbulų pavidalu ir pasiekiamas maksimum poliarizacija.

Galop, vykstant elektrolizei ant anodo arba ant katodo gali susidaryti iš kokios nors medžiagos plonas sluoksnis (filmas), kuris blogai praleidžia elektrą. Jeigu tas filmas aptraukia elektrodą netolydiniu sluoksniu, tai pasilikusi elektrodo neaptraukta paviršiaus dalis, vadinamas elektrodo efektingas plotas, žymiai sumažinama. Vadinasi, srovės tankumas smarkiai padidintas ir išdavoje mes turime žymią poliarizaciją. Kada toks filmas tolydiniai aptraukia elektrodo paviršių, tai jis trukdo ionams pasiekti tą elektrodo paviršių ir išsilydyti. Per tokį filmą prasimuša tik elektronai, arba iš tirpalo katodo link, arba nuo anodo tirpalo link. Kada pasiekta tokia padėtis, tai pasireiškia labai aukšta poliarizacija ir elektronų prasiskverbimas per tokį filmą eina triukšmingai ir artimiausias nuo elektrodo sluoksnis ima leisti šviesą. Žodžių, elektrodų medžiagos pasikeitimas ir izoliuojančių filmų susidarymas ant jų paviršiaus būna smarkiausios poliarizacijos priežastimi.

Poliarizacijos elektrovaromoji jėga, atkreipta prieš išoriai pridėtą elektrovaromąją jėgą, susideda iš dviejų dalių: iš ano-

dinės poliarizacijos ir katodinės poliarizacijos, nes arti nuo anodo ir katodo mes turime dvigubus elektros sluoksnius, kaip rodo 44 pieš. Taigi poliarizacijos celė su pridėta išoriai elektrovaromąja jėga primena elektros tinklą su dviem įterptais į tą tinklą kondensatoriais  $C_1$  ir  $C_2$ , kaip rodo 44 pieš. iš dešinės



44 pieš.

pusės. Šitų kondensatorių dielektriką sudaro adsorbuotos anodo ir katodo srityse dujos. Tegu išoriai pridėta elektrovaromoji jėga  $E$ , tai per visą tą tinklą su dviem kondensatoriais potencialo nuopolis bus  $E$  iki  $0$  ir tasai potencialo nuopolis turi būti lygus potencialų nuopolių sumai nuo  $E$  iki  $E_1$ , per kondensatorių  $C_1$ , nuo  $E_1$  iki  $E_2$  per varžą  $R$  ir galop nuo  $E_2$  iki  $0$  per antrąjį kondensatorių  $C_2$ . Jeigu per tinklą su kondensatoriais eina srovė  $i$ , tai potencialo nuopolis

$$E - E_1 = \frac{1}{C_1} \int i dt;$$

potencialo nuopolis per varžą  $R$  yra  $iR$  ir potencialo nuopolis

$$E_2 - 0 = \frac{1}{C_2} \int i dt. \text{ Vadinasi } E - E_1 + E_1 - E_2 + E_2 - 0 =$$

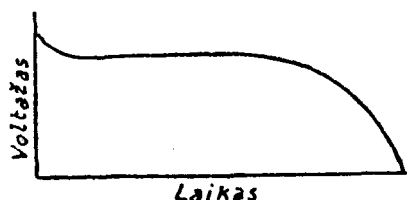
$$= E = iR + \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) \int i dt \quad \text{arba, priėmus} \quad \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = P,$$

turėsime  $E = iR + P \int i dt$ . Tai yra žinoma Kohlrauscho

formulė išoriai pridėtai elektrovaromajai jėgai, kada elektrolytinė celė poliarizuojama srovės  $i$ . Pagal šią formulę poliarizacija pareina nuo srovės stiprumo ir nuo kintamojo dydžio  $P$ , kuris yra elektrodų ir elektrolito prigimtios ir elektrodų išmierių funkcija, bet visai nepareina nuo pridėtos išoriai elektrovaromosios jėgos.)

Poliarizacijos elektrovaromajai jėgai matuoti galima pasinaudoti tokia pat schema, kaip skylimo potencialams nusta-

tyti, kurią atvaizduoja 32 pieš. Mes pridedame prie celės E įvairius voltažus, vadinasi leidžiame įvairaus stiprumo srovę, ir nutraukdami tą srovę matuojame didelės varžos precizijos voltmetru celės voltažą. Voltmetras turi būti toks, kad galima būtų atskaityti tūkstantines volto dalis. Jo varža turi būti didelė, kad per celę ir per voltmetrą eitų labai silpna srovė, nes kitaip poliarizacijos elektrovaromoji jėga smarkiai kris ir sunku bus ją tiksliai nustatyti. Už vis geriau, nutraukus poliarizuojančią srovę, sekti kaip keičiasi su laiku voltmetro parodymai, ir išreikšti tuos santykius grafiškai. 45 pieš duoda diagramą, kurioje voltmetro parodymai atidėti ordinatėmis, o laikas



45 pieš.

abscisėmis. Gaunasi kreivė, kuri tam tikrą laiką eina beveik lygiagrečiai abscisei ir paskum ima smarkiai kristi. Šita kreivės gulščia dalis ir atitinka poliarizacijos elektrovaromąją jėgą, atkreiptą prieš išoriai pridėtą elektrovaromąją jėgą.

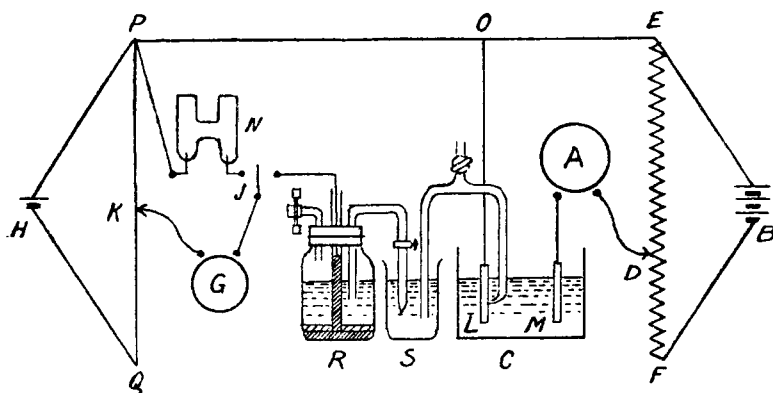
Už vis geriau atliekant bandymus prijungti precizijos voltmetrą prie celės E elektrodų. Nutraukus poliarizuojančią srovę voltmetras ir celė bus trumpai sujungti.

Kaip jau pasakyta, poliarizacija susideda iš anodinės ir katodinės poliarizacijų. Vadinasi, poliarizacijos elektrovaromoji jėga yra anodinio ir katodinio poliarizacijos potencialų suma. Taigi gilesniam poliarizacijos fenomenų supratimui tenka nustatyti, kaip pareina nuo srovės stiprumo arba nuo srovės tankumo (srovė padalinta į elektrodo plotą) atskirų elektrodų poliarizacija. 46 pieš. duoda elektros tinklo schemą, kuri tinka tam, kad matuoti anodinę ir katodinę poliarizaciją leidžiant srovę per poliarizacijos celę. Vadinasi, leisdami per poliarizacijos celę srovę mes sujungiame tai celės indą, tai katodą su pagalbiniu elektrodu, sakysime, su kalomelio elektrodu, ir potenciometru matuojame tokios kombinacijos elektrovaromąją jėgą.

46 pieš. diagramoje mes turime elektrolizo tinklą BEOLMDF. L ir M yra elektrolitinės celės O anodas ir katodas. Srovę duoda akumuliatorių batareja B, kuri uždaryta pakanka-

mai didelę varžą EF. Taigi, varydami išilgai šitos varžos šliaužiamąjį kontaktą D, mes galime didinti arba mažinti srovę, kuri eina per celę C. Šita srovė matuojama miliampermetru A. Taigi srovė iš batarejos B per E ir O patenka į celės anodą L, eina iš anodo per elektrolitą į katodą M, iš katodo M per ampermetrą ir per varžą DF grįžta į batareją B. Tai yra elektrolizuojančios arba poliarizuojančios srovės tinklas.

Pagelbinį kalomelio elektrodą čia atvaizduoja vonka R. Nustatant anodinę poliarizaciją mes sujungiame šią pagelbinį elektrodą R su elektrolitinės celės anodu L, kaip rodo 46 pieš.,

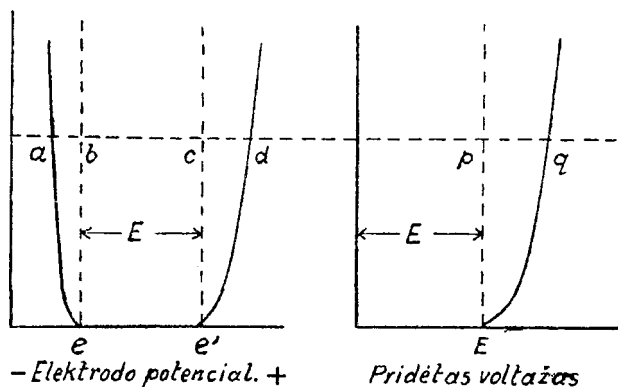


— 46 pieš. —

būtent tarp celės C ir vonkos R turime indą S, užpildytą kokių nors indeferentišku elektrolito tirpalu, kad eliminuoti skysčių kontakto potencialą. Į šią indą S iš vienos pusės įeina sifoninis kalomelio elektrodo vamzdis, o iš antros pusės viena sifono, jungiančio indą S su cele C šaka. Antra sifono šaka, kuri randasi celėje C, turi būti kiek galima arčiau nuo anodo, turi beveik paliesti anodą. Tuo tikslu šitos sifono šakos galas susiaurintas ir užlenktas anodo link. Tai reikalinga, kad tarp anodo ir sifono galo nebūtų žymesnės varžos, nes kitaip kartu su anodiniu potencialu mes išmatuosime per tą varžą ir potencialo nuopolį, kuris bus juo didesnis, juo didesnė varža. Kad išmatuoti kalomelio elektrodo ir celės anodo kombinacijos elektromotinę jėgą, reikia šią kombinaciją prijungti prie potenciometro. Tai atsiengiama tinklu HPOLRJKQ. Potenciometro varža PQ, kaip paprastai, uždaryta akumuliatoriumi H.



Prie tos varžos atšakos mes galime prijungti arba standartinį Westono elementą N, pasukę raktuką I į kairę pusę, arba kalomelio elektrodo ir celės anodo kombinaciją, pasukę I į dešinę pusę. Manipuliuodami šliaužiamuoju kontaktu K mes nustatome iš pradžios Westono celės N nulinę padėtį, o paskum kombinacijos RL, vadinasi, nustatome tokią padėtį, kad galvanometras G neberodytų srovės. Suradę kalomelio elektrodo ir celės anodo L elektrovaromąją jėgą ir pridėję 0,282 volto, mes turėsime anodinės poliarizacijos potencialą iš atžvilgio į standartinį H elektrodą. Taip pat mes galime sukombinuoti kalomelio elektrodą su katodu M, prijungti šią kombinaciją prie potenciometro ir išmatuoti jos elektrovaromąją jėgą. Iš tos elektrovaromosios jėgos mes surasime katodinių poliarizacijos potencialą. Dar geriau praplėsti 46 pieš. schemą, būtent iš dešinės pusės turėti antrąjį kalomelio elektrodą ir sujungti jį su katodu M taip, kaip pirmasis kalomelio elektrodas sujungtas su anodu. Tokiu atveju schemeje reikalingas dar pagalbinis tinklas, panašiai HPOLRJKQ, kad prijungus prie potenciometro pagalbinio elektrodo ir katodo kombinaciją. Savaimė suprantama, kad schema gali būti taip išvystyta, kad prie to paties potenciometro galima būtų iš eilės prijungti tai kombinaciją anodo su kalomelio elektrodu, tai kombinaciją katodo su kalomelio elektrodu. Aprašytas čia anodinės ir katodinės poliarizacijos matavimo metodas yra geras tuo, kad čia ta poliarizacija matuojama nenutraukiant poliarizuojančios srovės. Aplamai, mes tokiu būdu matuojame potencialą tarp bet kurio elektrodo ir tarp bet kurio tirpalo, į kurį tas elektrodas įkištas, kaip tik tuo metu, kada to elektrodo srityje vyksta tas ar kitas elektrochemiškas procesas. Šitie matavimai aiškiai rodo, kad elektrodo potencialas žymiai keičiasi stiprinant srovę per elektrolitinę celę. Stiprėjant tai srovei anodinis potencialas darosi vis labiau ir labiau teigiamas, o katodinis vis labiau ir labiau neigiamas. Atidėdami abscisėmis išmatuotus elektrodo potencialus, o ordinatėmis srovės tankumus, kuriais tie potencialai išmatuoti, mes gauname diagramą, kurią atvaizduoja 47 pieš. Iš kairės pusės mes turime toje pačioje diagramoje anodinę ir katodinę kreives, o iš dešinės pusės visos poliarizacijos kreivę. Šita paskutinė kreivė nieku nesiskiria nuo skilimo potencialo kreivės, kurią atvaizduoja 33 pieš. Tegu  $e$  ir  $e'$  reiškia katodinio ir anodinio procesų



### 47 pieš.

pusiausviros potencialus. Tad skirtumas tarp jų (arba jų algebrinė suma, nes vienas turi ženklą —, o antras ženklą +) bus  $E = bc$ . Tai bus visos celės grįžtamasis skilimo potencialas, ir, taip sakant, bus elektrovaromoji jėga celės, sudarytos iš šitų dviejų elektrodų ir kokio nors elektrolito. Srovės tankumą i atitinka katodinė poliarizacija  $ab$  ir anodinė  $cd$ . Jų suma yra lygi  $pq$  (žiūr. diagramą iš dešinės pusės), kitaip sakant, yra lygi visai celės poliarizacijai. Todėl išoriai pridėta elektrovaromoji jėga reikalinga tam, kad palaikyti srovės tankumą  $i$ , yra lygi

$$E + ab + cd = E + pq.$$

Reikia dar pridėti potencialo nuopolį dėl celės varžos. Bet tas nuopolis paprastai nedidelis ir dažnai jį galima visai ignoruoti. Žodžiu, panašios srovės tankumo ir elektrodų potencialų kreivės, nustatytos įvairiems elektrodų procesams, teikia tikslių informacijų apie poliarizaciją, kuri pasireiškia atliekant elektrolizą tam tikru srovės tankumu celėje su tuo ar kitu tirpalu.

Kaip skilimo potencialų kreivės, taip ir poliarizacijos kreivės, nuo persilaužimo taško mažiau ar smarkiau kyla aukštyn. Juo stačiau šita kreivės dalis kyla aukštyn, juo labiau yra apgrežiamas elektrodo procesas ir atbulai.

Įkišę du Pt elektrodus į sieros rūkšties tirpalą ir elektrolizuodami šitą tirpalą kurį laiką mes užtaisytime katodą van-

deniliu, o anodą deguonių, kitaip sakant, poliarizuosime elektrodus ir turėsime antrinę galvaninę celę. Kaip jau anksčiau pasakyta, šitos antrinės celės elektrovaromoji jėga yra 1,12 voltų. Tai yra elektrovaromoji jėga chemiškos reakcijos:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ , nes sujungus šitos celės elektrodus deguonis ir vandenilis jonizuojasi, o susidarę hidroksilo ir H ionai jungiasi tarp savęs ir duoda vandenį. Taigi šita elektrovaromoji jėga apskaitoma iš vandens susidarymo šilimos pagal Gibbso -

$$\text{Helmholtzo lygtį } E = - \frac{\Delta H}{2F} + T \frac{dE}{dT}.$$

Tai yra grįžtamojo chemiško proceso elektrovaromoji jėga. Bet jeigu mes pakeitę ženklą pridėsime išoriai tokią elektrovaromąją jėgą prie dviejų Pt elektrodų, įkištų į sieros rūkšties tirpalą, tai turėsime sulyginti silpną srovę ir jokio išskyrimo dujų ant elektrodų nepastebėsime. Kad H ir deguonis burbulų pavidalu pasirodytų ant elektrodų, kaip mes jau žinome, reikia pridėti prie elektrodų žymiai didesnę elektrovaromąją jėgą. Skirtumą tarp elektrovaromosios jėgos, pakankamos aiškiam elektrolizui su dujų išsiskirimu ant elektrodų, ir grįžtamojo chemiško proceso elektrovaromosios jėgos priimta vadinti *viršvoltažu*. Šituo viršvoltažu mes dabar ir užsiimsime ir visų pirma aiškiai apibrėšime viršvoltažą, nes tarp tyrinėtojų čia toli gražu nevienodas nusistatymas.

Pridėtą išoriai elektrovaromąją jėgą galima prilyginti potencialo nuopolio per skysčio varžą, chemiško proceso termodinaminiai grįžtamosios elektrovaromosios jėgos  $E_0$  ir viršvoltažo  $E_{0v}$  sumai. Vadinasi,

$$E = iR + E_0 + E_{0v},$$

iš kur viršvoltažas  $E_{0v} = E - iR - E_0$ . Taip kai kurie tyrinėtojai ir apibrėžia viršvoltažą. Bet jeigu nutraukti srovę ir prijungti poliarizacijos celės elektrodus prie elektrostatinio voltmetro, tai gausime poliarizacijos celės elektrovaromąją jėgą  $E_p$ . Todėl kiti tyrinėtojai laiko viršvoltažu  $E_{0v} = E_p - E_0$ . Šią viršvoltažo definiciją galima laikyti tinkamesne. Praktiškai dalyką imant, mes laikysime viršvoltažu potencialų skirtumą tarp elektrodo, įkišto į tam tikrą tirpalą, ant kurio išlydinamos dujos, ir tarp grįžtamojo elektrodo, įkišto į tą patį tirpalą ir

užkrauto tomis pačiomis dujomis. Pavyzdžiui, elektrolizuodami sieros rūkšties tirpalą su Zn katodu ir iškraudami ant Zn vandenilį, mes laikysime katodiniu viršvoltažu potencialų skirtumą tarp tokio Zn su iškrautu ant jo vandeniliu ir vandenilio elektrodo, įkišto į tokį pat tirpalą. Savaime suprantama, kad temperatūra ir parcialinis sapudimas vieno ir antro elektrodo irgi turi būti tie patys. Jeigu mes turime tokį sieros rūkšties tirpalą, kuriame  $[H^+]$  yra normalinė, tai platinuotas Pt elektrodas apsuptas atmosferos spaudimo vandeniliu, turi nulinį potencialą iš atžvilgio į elektrolitą. Bet vartojant platinuotos Pt katodą galima bus išlydinti H ant tokio katodo pridėjus kiek žemesnį potencialą, būtent — 0,005 volto. Jeigu mes katodu paimsime Zn tomis pačiomis sąlygomis, tai H galima bus išlydinti ant Zn tik tada, kada mes pasieksime potencialą 0,7 voltais žemesnį kaip  $H_2$  potencialas iš atžvilgio į normalinį sieros rūkšties tirpalą. Taigi — 0,005 yra platinuotos Pt katodinis viršvoltažas, o — 0,7 volto Zn katodinis viršvoltažas.

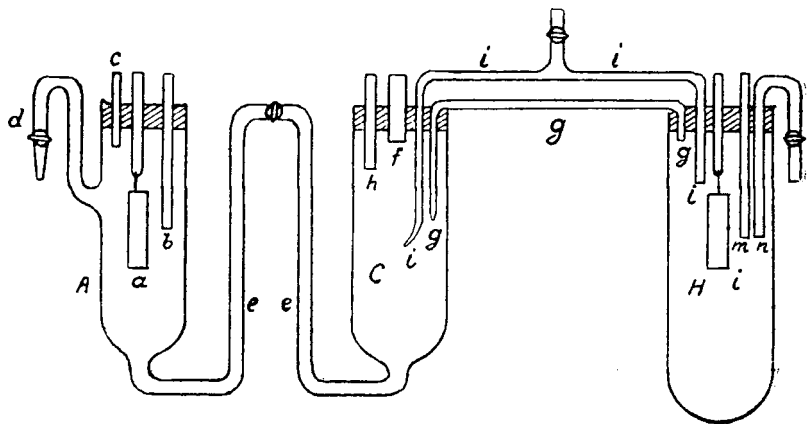
Reikia sau iš syk įsidėmėti, kad viršvoltažas ir poliarizacija yra du skirtingi dalykai. Elektrolizuojant silpnomis srovėmis galima turėti labai silpną poliarizaciją, kaip jau mes matėme. Bet elektrolizuojant ir silpnomis srovėmis viršvoltažas nemažas ir jo eliminuoti negalima. Pavyzdžiui, kol Zn potencialas nepasidarys žemesnis 0,7 voltais už H pusiausviros potencialą, vandenilio ant cinko mes nepastebėsime. Pasiekus gi tokį cinko potencialą, Zn taps kaip ir persotintas vandeniliu ir todėl ant jo paviršiaus pasirodys vandenilio burbulai.

Kadangi vykstant elektrolizui ir ant anodo išsilydina dujos, pavyzdžiui, deguonis arba chloras, tai kalbama ir apie anodinį viršvoltažą. Pridursime čia, kad ne tik išsikraunant dujoms pasireiškia katodinis ir anodinis viršvoltažas, bet ir išsilydinant ant katodo arba anodo kitokioms medžiagoms, tik pastaruoju atveju tas viršvoltažas yra mažesnis.

Viršvoltažas, kaip ir poliarizacija, sekamas atskirai ir dėl anodo ir dėl katodo. Sukombinavus katodą arba anodą su H standartiniu elektrodu arba su normaliniu kalomelio elektrodu, galima matuoti viršvoltažą einant srovei per celę arba nutraukus srovę. Pirmasai matavimo metodas vadinasi tiesioginiu, o antrasai komutatoriaus metodu. Dalykas tas, kad antruoju atveju mes turime komutatorių, kurį suka elektros variklis.

Vienas to komutatoriaus žiedas uždaro srovę tam tikram laikui ir nutraukia, tuo metu antras komutatoriaus žiedas prijungia poliarizacijos celę prie potencimetro irgi tam tikram laikui. Galima tuos žiedus ant komutatoriaus ašies suderinti taip, kad srovė būtų įjungiamą labai trumpam laikui, o nutraukus tą srovę celė būtų prijungiamą prie potencimetro ilgesniam laikui.

Aprašysime iš pradžių aparatą, kuriuo matuojamas H viršvoltažas. Tai yra Harkinso ir Adamso aparatas, vienas iš naujausių, kurį atvaizduoja 48 pieš. Anodo skyrius A turi H

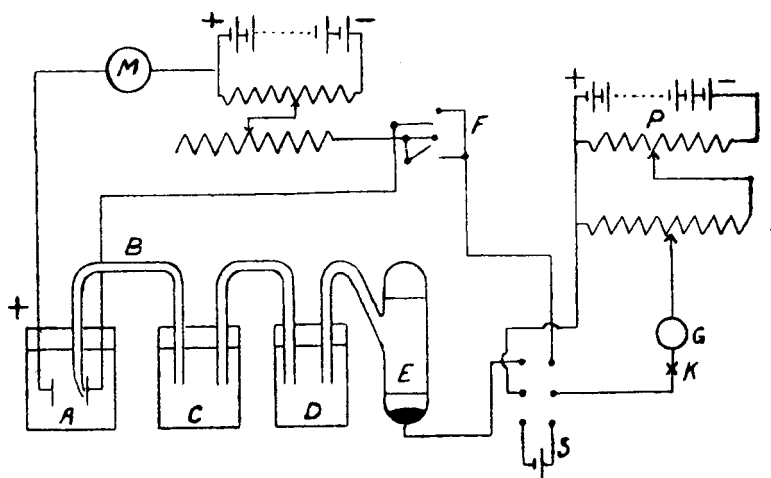


48 pieš.

elektrodą a. Tasai H elektrodas veikia čia kaip anodas. Dujiškas H patenka į anodo sritį per vamzdį b ir išeina iš tos srities per vamzdį c. Ant anodo a išsiskiria  $O_2$ . Vandeniis varomas per vamzdį b tam, kad neleisti net deguonio (aplamai anodinio produkto) pedsakams patekti į katodo sritį C ir depoliarizuoti katodą. Elektrolitą galima išsiurbti iš anodo srities sifonu d. Šita anodo sritis išlenktu ilgu vamzdžiu ee sujungiama su katodo sritimi C. Sitoje katodo srityje mes turime stiklo vamzdį f, per kurį galima įkišti į tą sritį katodus iš įvairių metalų ir ištraukti juos iš ten praėjus reikalui. Mes čia turime dar trečią indą H. Tai yra H. skyrius. Iš to skyriaus H patenka į katodo sritį per vamzdį g ir išeina iš tos srities per vamzdį h. Tre-

čias kapiliarinis vamzdis ii irgi jungia H skyrių ir katodo sritį. Šito vamzdžio apatinė dalis ii katodo srityje smarkiai susiaurinta ir užlenkta katodo link, kad pereinamoji varža tarp katodo ir vamzdžio ii galo būtų kuomažiausia. Išvalytas H patenka į H skyrių iš Kipo aparato per vamzdį m ir išeina per vamzdį g. Išmatavus potenciometru potencialų skirtumą tarp metalo, sakysime Zn katodo srityje C, ir tarp H elektrodo vandens skyriuje mes gausime H viršvoltažą šitam metalui.

Aprašysime dabar sujungimo schemą anodiniams ir katodiniams viršvoltažams matuoti tiesioginiu metodu arba su komutatorium. Šitą schemą atvaizduoja 49 pieš. Mes čia turime



49 pieš.

visų pirma elektrolitinę celę A. Per šitą celę eina iš akumuliatorių baterijos srovė, reguliuojama reostatu. Srovė matuojama miliampermetru M. Jeigu matuojamas katodinis viršvoltažas, tai anodu dažniausiai vartojamas švinas. Elektrolitinė celė A sujungta kapiliariniu sifonu B su indu C, kuriame randasi tas pats elektrolitas kaip ir celėje A. Sifono B galas celėje A susiaurintas ir užlenktas katodo link. Be to mes turime dar trečią indą D su sočiu KCl tirpalu. Tasai indas D sifonu sujungtas su indu C ir be to į indą D įeina šoninis kalomelio elektrodo vamzdis. KCl tirpalas čionai reikalingas skysčių kontakto potencialui

eliminuoti. Komutatorius čia schematiškai atvaizduotas ir pažymėtas raide F. Sukdamasis jis tai prijungia akumuliatorių bateriją prie galvaninės kombinacijos ACDE, tai nutraukia šitą prijungimą ir prijungia katodą celės A ir kalomelio elektrodą E su tarpiniais indais C ir D prie potenciometro P. S reiškia standartinį Westono elementą. Išižiūrėjus gerai į šitą schemą nesunku matyti, kad ją galima pasinaudoti ir tiesioginiam viršvoltažo matavimui ir su komutatorium. Sukombinavus anodą su kalomelio elektrodu, mes matuosime anodinį viršvoltažą.

„

Pirmutinis matavo viršvoltažą tiesioginiu metodu Caspari. Po jo tokius matavimus atliko visa eilė tyrinėtojų. Reikia vienok pasakyti, kad tokiomis sąlygomis, kada poliarizacijai gaudami tie patys dydžiai, viršvoltažo skaičiai, gauti tiesioginiu metodu ir su komutatorium, griežtai skiriasi. Taigi aišku, kad tiesioginis metodas ir komutatoriaus metodas matuoja ne tuos pačius dydžius. Komutatoriaus metodu gauti skaičiai visuomet yra mažesni kaip tiesioginiu metodu gauti. Kai kurie tyrinėtojai mano, kad komutatoriaus metodu gauti skaičiai yra tikri viršvoltažo skaičiai, tuo tarpu kaip tiesioginiai matuojant prie viršvoltažo prisideda dar tam tikra varža, vadinama pereina-moji varža, kuri ir didina viršvoltažo vertę.

Ši lentelė rodo katodinį viršvoltažą kai kuriems metalams tiesioginiu ir komutatoriaus metodais.

| Srovės<br>tankumas<br>Amp/dcm <sup>2</sup> | Platinuota<br>platina |                 | Ni               |                 | Cu               |                 | Fe               |                 |
|--------------------------------------------|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|                                            | komut.<br>metod.      | ties.<br>metod. | komut.<br>metod. | ties.<br>metod. | komut.<br>metod. | ties.<br>metod. | komut.<br>metod. | ties.<br>metod. |
| 0,26                                       | 0,011                 | 0,011           | 0,238            | 0,312           | 0,456            | 0,563           | 0,248            | 0 290           |
| 0,39                                       | 0,010                 | 0,015           | 0,235            | 0,324           | 0,454            | 0,619           | 0 297            | 0,431           |
| 0,64                                       | 0,015                 | 0 020           | 0,240            | 0,356           | 0,475            | 0,690           | 0,354            | 0,584           |
| 1,27                                       | 0,018                 | 0,022           | 0,275            | 0,432           | 0,475            | 0,832           |                  |                 |

Iš šitos lentelės mes matome, kad vienu ir antru būdu nustatytas viršvoltažas yra srovės tankumo funkcija ir kad tiesioginiai išmatuotas viršvoltažas yra žymiai didesnis kaip komutatoriaus metodu išmatuotas. Platinuotai platinai tas viršvoltažas už vis mažesnis ir skirtumai tarp tiesioginiai ir

komutatoriaus metodu išmatuotų dydžių yra mažesni kaip kitiems metalams.

Glasstonas komutatoriaus metodu matavo poliarizuoto elektrodo potencialą po 0,002 sekundės, 0,004 sek., 0,006 sek. ir 0,012 sek nuo poliarizuojančios srovės nutraukimo. Jis manė, kad nutraukus poliarizuojančią srovę elektrodo potencialas smarkiai krinta. Atidėdamas abscisėmis laiko intervalus ir ordinatėmis potencialus jis gavo kreives, remdamasis kuriomis ekstrapoliacijos keliu surado viršvoltažą, koksai turėtų būti tuojuo po srovės nutraukimo (vadinasi, nustatė viršvoltažą laiko intervalui 0). Duodame čia Glasstono rezultatus:

| Laikas sekundėmis<br>srovę nutraukus | Pt katodas<br>N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale. | Cu katodas<br>N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale. |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 0,002                                | 0,91                                                    | 0,345                                                   |
| 0,004                                | 0,87                                                    | 0,320                                                   |
| 0,006                                | 0,84                                                    | 0,300                                                   |
| 0,012                                | 0,80                                                    | 0,270                                                   |
| ekstrapoliuotas                      | 1,02                                                    | 0,395                                                   |

Taigi praėjus net  $\frac{1}{500}$  daliai sekundės po srovės nutraukimo elektrodo potencialas yra žymiai nupuoles sulyginti su tuo, kuris būtų, jeigu galima būtų išmatuoti tuojuo srovę nutraukus. Be to Glasstonas parodė, kad ekstrapoliuoti dydžiai išeina beveik tie patys kaip tiesioginiu metodu gauti viršvoltažai švino, gyvsidabrio, Cu, Fe ir Ni elektrodams, jeigu tik dirbti su labai mažais srovės tankumais. Aukštesniems srovės tankumams ekstrapoliuotas ir tiesioginiai išmatuotas dydis skiriasi ir tasai skirtumas didėja su srovės tankumu ir pareina dar nuo elektrodų didumo.

Iš šitų matavimų galima padaryti išvadą, kad aplamai komutatoriaus metodu nustatomas netikras viršvoltažas, o nupuoles. Dalykas tas, kad nutraukus srovę dujiško H koncentracija paviršutiniame elektrodo sluoksnyje yra visuomet mažesnė kaip nenutraukus srovės, nes pirmuoju atveju yra progos H prašalinimui iš elektrodo paviršiaus difuzija ir chemiškėmis reakcijomis. Newbery parodė, kad tiesioginiai matuojant viršvoltažą, jo vertė visuomet auga su srovės tankumu, tuo tarpu



kaip matuojant komutatoriaus metodu bent kai kuriems metalams ta vertė krinta didėjant srovės tankumui. Iš viso to galima padaryti išvadą, kad tiesioginis matavimo metodas duoda tikrą viršvoltažą, jeigu poliarizuoti elektrodą silpnomis srovėmis. Stipresnėms srovėms reikia laikyti tinkamesniu komutatoriaus metoda. Reikia dar atsižvelgti į tai, kad vienu ar antru metodu matuojamas viršvoltažas pareina nuo laiko. Taigi nieko nuostabaus, kad įvairių tyrinėtojų gauti rezultatai nesudera dėl virš nurodytų priežasčių. Pavyzdžiui, Newbery konstatavo, kad dažnai viršvoltažas buna eratiškas, ypač rūkščių tirpaluose. Iš pradžios viršvoltažas smarkiai auga, o paskum smarkiai krinta, pakartotinai poliarizuojant elektrodą silpnomis srovėmis.

Visa tai liečia ir anodinį viršvoltažą, kada ant elektrodo išlydinamas dujiškas deguonis, su tuo tik skirtumu, kad sunku nustatyti tą potencialą, kuriuo turėtų išsilydinti deguonis, jeigu visai nebūtų viršvoltažo. Žinoma tik tiek, kad deguonio elektrodo pusiausviros arba grįžtamasis potencialas rūkščiame tirpale su normaline  $[H^+]$  yra  $+ 1,23$  voltų. Paprastomis sąlygomis visuomet reikia pavartoti aukštesnis potencialas kaip  $1,23$  voltų, kad pasirodytų deguonio burbuliukai.

Sekančios dvi lentelės duoda H ir deguonio viršvoltažus temperatūra  $25^{\circ}C$  kai kuriems metalams, gautus tiesioginiu metodu.

| Srovės tankumas<br>miliamp.<br>cm. <sup>2</sup> | Vandenilio viršvoltažas |      |               |         |          |      |      |      |      |
|-------------------------------------------------|-------------------------|------|---------------|---------|----------|------|------|------|------|
|                                                 | Au                      | Cu   | Platinuota Pt | Lygi Pt | Grafitas | Fe   | Zn   | Pb   | Hg   |
| 0,0                                             | —                       | —    | 0,00          | 0,00    | 0,00     | 0,2  | —    | —    | —    |
| 0,1                                             | 0,12                    | 0,35 | 0,00          | 0,00    | 0,32     | 0,22 | —    | —    | —    |
| 1,0                                             | 0,24                    | 0,48 | 0,02          | 0,02    | 0,60     | 0,40 | 0,72 | 0,52 | 0,64 |
| 2,0                                             | —                       | —    | 0,02          | 0,03    | 0,65     | 0,45 | 0,73 | —    | 0,78 |
| 10,0                                            | 0,39                    | 0,58 | 0,03          | 0,07    | 0,78     | 0,56 | 0,75 | 1,09 | —    |

| Srovės tankumas<br>miliamp.<br>cm. <sup>2</sup> | Deguonio viršvoltažas |      |      |               |         |      |
|-------------------------------------------------|-----------------------|------|------|---------------|---------|------|
|                                                 | Grafitas              | Au   | Cu   | Platinuota Pt | Lygi Pt | Ni   |
| 1,0                                             | 0,53                  | 0,67 | 0,42 | 0,40          | 0,72    | 0,35 |
| 5,0                                             | 0,71                  | 0,93 | 0,55 | 0,48          | 0,80    | 0,46 |
| 10,0                                            | 0,90                  | 0,96 | 0,58 | 0,52          | 0,85    | 0,52 |
| 20,0                                            | 0,96                  | 1,00 | 0,61 | 0,56          | 0,92    | —    |
| 100,0                                           | 1,09                  | 1,24 | 0,66 | 0,64          | 1,28    | 0,73 |

Pasirėmus šitomis lentelėmis galima surasti voltažas, reikalingas tam, kad vandens tirpalo elektrolizas eitų ryškiai su dujų (vandenilio ir deguonio) išsiskyrimu ant elektrodų. Pavyzdžiui, įkišus į druskos tirpalą du platinuotos Pt elektrodus ir norint suskaldyti vandenį, reikia visų pirmą skaitytis su grįžtamuju voltažu 1,12 voltų. Prie šito dydžio reikia pridėti katodinį viršvoltažą 0,02 ir anodinį viršvoltažą 0,40, jeigu mes leisime srovę tankumo 1 miliamperas per cm.<sup>2</sup>. Taigi tokiomis sąlygomis reikalingas vandens suskaldymui voltažas yra:  $1,12 + 0,02 + 0,40 = 1,54$  voltų.

Jeigu abudu elektrodai bus iš plynos Pt, tai vandens suskaldymui reikalinga bus pavartoti voltažas:

$$1,12 + 0,02 + 0,72 = 1,86 \text{ voltų}$$

(srovės tankumas 1 miliamperui per cm.<sup>2</sup>). Taigi pavartojus abudu elektrodus iš plynos Pt, tam pačiam efektui gauti reikalingas yra žymiai didesnis viršvoltažas.

Imame dar tokį atsitikimą, kaip kraštutinį. Mes norime elektrolizuoti druskos tirpalą, vartodami plyną Pt anodą ir gyvsidabrij katodą. Tad mums reikalinga pridėti prie tų elektrodų elektrovaromąją jėgą  $1,12 + 0,72 + 0,78 = 2,62$  voltų. Tokiomis sąlygomis H išlydžio potencialas darosi didesnis kaip natrio išlydžio potencialas ir todėl pridėjus prie druskos tirpalo su plynos Pt anodu ir gyvsidabrio katodu elektrovaromąją jėgą šiek tiek didesnę kaip 2,62 voltų, ant gyvsidabrio išsilydins ne H, o Na, kuris ir sudarys su gyvsidabriu amalgamą. Tokia kombinacija ir vartojama, kada norima pagaminti šarminių metalų amalgamas. Taigi aišku, kad amalgamacija metalų, pav. Zn, turi didinti jų viršvoltažą. Iš

šitų pavyzdžių matyti, kokios reikšmės turi elektrolitiniams procesams chemiškos poliarizacijos ir katodinio ir anodinio viršvoltažo žinojimas.

Katodinio ir anodinio viršvoltažo lentelės rodo, kad tasai dydis smarkiai pareina nuo srovės tankumo. Katodinis viršvoltažas neaktingiems tauriems metalams yra srovės tankumo logaritmo linijinė funkcija, taip kad viršvoltažą mes galime išreikšti tokia lygtimi:

$$E_{ov} = a + b \lg (i - k).$$

Tai ypatingai galioja tokiems metalams, kaip gyvsidabris ir tantalas, kada jie poliarizuojami stipriomis srovėmis. Molibdeno ir volframo viršvoltažas auga labai pamaži didinant srovės tankumą, o Pt, Ni ir gyvsidabrio viršvoltažas auga labai smarkiai. Sukant labai greitai katodą (nuo 2.000 iki 6.000 apsisukimų per minutę) arba leidžiant išilgai katodo paviršiaus burbulais H, azotą, anglio dvioksidą arba deguonį, viršvoltažas mažėja, ypač kada elektrolizuojamą silpnomis srovėmis. Anksčiau jau buvo minėta, kad viršvoltažas dažnai didėja, kada metalas ilgesnį laiką vartojamas kaip katodas.

Viršum duota lygtis išreiškia viršvoltažo priklausomybę nuo srovės. Toje lygtyje  $a$  ir  $b$  yra konstantos. Ji išvesta prileidžiant, kad srovė  $i$  yra proporcinga grei tumui, kuriuo atominis vandenilis prašalinamas molekulių pavidale. Reikia vienok skaitytis dar su vandenilio difuzija į elektrolitą ir elektrodą. Atsižvelgdami į tai, gauname tokią lygtį viršvoltažui:

$$E_{ov} = a + b \lg (i - k).$$

Taigi mes čia turime dar trečią konstantą  $k$ , kuri liečia vandenilio difuziją į elektrolitą ir į elektrodą. Šita lygtis tinka pavyzdžiui švino katodui, poliarizuojant jį silpnomis ar stipriomis srovėmis. Bet gyvsidabrio katodui tinka pirmoji paprastesnė lygtis. Kadangi šita paprastesnė lygtis apamai tinka labai silpnoms srovėms, tai tenka manyti, kad difuzija labai mažai pašalina vandenilį nuo elektrodo paviršiaus.

Kai dėl vandenilio ionų koncentracijos įtakos į viršvoltažą, tai Glasstonas, matuodamas švino katodo viršvoltažą, parodė, kad tasai viršvoltažas nesikeičia  $[H']$  ribose nuo 1 iki  $10^{-11}$ . Tuom jis įrodė ir tai, kad vandenilio katodinis viršvoltažas ne-

pareina nuo elektrolito prigimties, lygiai kaip ir minimum potencialas, reikalingas H išlydžiui dujų formoje.

Apie spaudimo įtaką į viršvoltažą ligi šiol nėra pakankamų davinių.

Dėl temperatūros įtakos gyvsidabrio katodui nustatyta, kad temperatūrinis viršvoltažo koeficientas yra neigiamas ir lygus 2 milivoltamas. Vadinas, kylant temperatūrai viršvoltažas mažėja. Aplamai tasai temperatūrinis koeficientas yra didesnis tokiems katodams, kurie pasižymi nedideliu viršvoltažu ir mažesnis didelio viršvoltažo katodams. Bet šitas tvirtinimas galioja tik tada, kada poliarizuojama silpnomis srovėmis. Yra pagrindo manyti, kad tokiomis sąlygomis temperatūrinis viršvoltažo koeficientas yra apibrėžtas temperatūrinių kompensacijos procesų koeficientu.

Kada poliarizuojama stipriomis srovėmis, tai ant elektrodo paviršiaus susidaro H filmas ir tada viršvoltažą nulemia lengvumas, kuriuo formuojasi H burbulai. Aplamai aukštais srovės tankumais viršvoltažas ir jo temperatūrinis koeficientas stengiasi pasidaryti nepriklausomais nuo katodo prigimties.

Binarinių lydinių viršvoltažas visai nepareina nuo to, kokioje proporcijoje abidvi komponentos sudaro lydinį ir yra apibrėžtas tos komponentos, kuri pasižymi mažesniu viršvoltažu.

Galop paminėsime čia dar ypatingą viršvoltažo periodiškumą, kuris pasireiškia poliarizuojant labai žemais srovės tankumais. Mac Innes ir Adleris savo bandymais įrodė, kad šitas periodiškumas atitinka susidarymui ir pasiliuosavimui H burbulų. Jiedu vartojo mažą platinuotos platinos katodą ir tokią silpną srovę, kad per 2 minutes susidarydavo tik vienas burbuliukas. Tokiomis sąlygomis viršvoltažas iš pradžios smarkiai kyla, kol susidaro ant katodo paviršiaus H filmas. Tasai filmas savo išorinėse dalyse dėl mažesnės adsorbcijos jėgos darosi nepastovus, ir čia kaip tiktai ima formotis burbuliukai. Todėl filmas traukiasi ir voltažas krinta, pasiekdamas tam tikrą minimumą. Paskum vėl ima formotis filmas ir viršvoltažas sulygtinti pamaži didėja ir pasiekia maksimumą ir t. t.

Ant kai kurių elektrodų pasireiškia staigios viršvoltažo atmainos. Šitas atmainas irgi tenka aiškinti adsorbuoto dujų sluoksnio variacijomis, kurių priežastį sudaro kokios nors permainos elektrodo paviršiuje. Pavyzdžiui, Newbery, vartodamas

aukšto tankumo srovę, pastebėjo, kad gyvsidabrio katodo viršvoltažas staiga nusmuko nuo 2 voltų iki 0,55 volt. Tuo pačiu laiku poliarizacijos elektrovaromoji jėga, matuojant ją komutatoriaus metodu, nupuolė iki 0, o H burbuliukų išmieros smarkiai sumažėjo.

Suprantama, kad pridėjimas koloidų prie elektrolito turi įtakos į viršvoltažą. Jeigu elektrodas adsorbuoja tuos koloidus, tai keičiasi elektrodo sugebėjimas adsorbuoti dujas. Dažniausia koloidų pridėjimas didina viršvoltažą, kai kada mažina jį.

Visa tai kas čia pasakyta apie katodinį viršvoltažą ir H filmus liečia ir anodinį viršvoltažą, vadinasi liečia ir dujiško deguonio išlydį su tuo tik skirtumu, kad deguonio viršvoltažas visuomet yra aukštesnis kaip H viršvoltažas, kaip matyti iš anksčiau duotų lentelių, ir smarkiau keičiasi keičiantis aplinkybėms. Be to yra pagrindo manyti, kad deguonis chemiškai jungiasi su elektrodų medžiaga kaipo vienas iš energingiausių elementų ir sudaro tam tikrą oksidą ant elektrodo paviršiaus.

Kaip jau anksčiau paminėta, kai kurie tyrinėtojai mano, kad tikra viršvoltažo priežastis yra pereinamoji varža dėl susidarymo dujų sluoksnio tarp elektrodo paviršiaus ir elektrolito. Šitas dujų sluoksnis yra blogas elektros laidininkas ir daugiau ar mažiau trukdo elektros srovę — tai pareina nuo to sluoksnio storumo — ir todėl prie poliarizacijos elektrovaromosios jėgos prisideda dar potencialo nuopolis iR dėl šitos varžos, kuris kai kada gali būti itin didelis.

Newbery matavo viršvoltažą komutatoriaus metodu, naudodamasi vienok ne anksčiau paminėtu komutatoriumi, bet katodinių spindulių oscilografu. Vadinasi, srovė čia buvo nutraukiama daug trumpesniai laikui kaip su paprastu komutatoriumi ir todėl anksčiau paminėtas viršvoltažo nuopolis, nutraukus srovę, čionai buvo žymiai silpnesnis. Newbery mano, kad jam pasisekė su oscilografu įrodyti buvimą pereinamosios varžos kai kada iki 100 ohmų, skaitant dujų sluoksnio paviršiaus 1 cm.<sup>2</sup>. Newbery, pasirėmęs savo matavimais, tvirtina, kad šita pereinamoji varža visai nepriklauso nuo elektrodo prigimties, bet smarkiai priklauso nuo mechaniškų metališko paviršiaus sąlygų ir nuo srovės tankumo. Pasiekus aukštus srovės tankumus, šita pereinamoji varža pasiekia tam tikrą maksimumą, kuris yra tas pats visokiems elektrodams.

1295

Kai kurie tyrinėtojai abejoja dėl tokios pereinamosios varžos buvimo, bet visgi daugiau pagrindo yra manyti, kad ant elektrodo paviršiaus susidaro tokios rūšies varža, kuri ir padidina viršvoltažą, matuojant ją tiesioginiu metodu. Šitą pereinamąją varžą sudaro metalo—dujų—elektrolito sistema ant elektrodo paviršiaus.

Yra kelios teorijos, kurios stengiasi išaiškinti viršvoltažo fenomeną. Iš jų mes čia pažymėsime Rideal'io teoriją, kuri liečia H katodinį viršvoltažą. Rideal'is mano, kad tik adsorbuoti H ionai gali išsilydinti, o išlydinti ionai sudaro vandenilio molekules  $H_2$ , kurios irgi Pt adsorbuojamos. Bet susidarę ant Pt paviršiaus H molekulės dalinai difunduoja į elektrolitą, dalinai į kaimyninį H burbulą ir šita difuzija atitinka tik silpniems srovės tankumams. Dirbant su stipresnėmis srovėmis ant elektrodo paviršiaus susidaro H molekulių perteklius, kuris trukdo H ionų adsorbciją ir tolimesnį jų išlydį. Tad neišlydinti H ionai, kaip poliariniai padarai, traukia prie savęs H molekules, žodžiu desorbuoja jas. Taigi, tolimesnis H ionų išlydis galimas tiktai kaip tokios desorbcijos vaisius. Šita desorbcijos energiją Rideal'is ir laiko viršvoltažu.

Antra viršvoltažo teorija priklauso Ellinghamui ir Allmandui ir laiko viršvoltažo tikra priežastimi negrįžtamumą chemiškų reakcijų, vykstančių srovės poveiky. Tegu mes turime koki nors metalą su H koncentracija to metalo paviršutiniame sluoksnyje  $[H]$  ir tegu tas elektrodas įmerktas į elektrolitą, kuriame vandenilio ionų koncentracija  $[H^+]$ . Tokiomis sąlygomis elektrodo potencialas, sakysime, yra  $\pi$ . Leidžiama srovė i. Vandenilio ionų koncentracija artimiausiame nuo elektrodo sluoksnyje mažėja ir darosi lygi  $[H^+]'$ , o išlydinto H koncentracija paviršutiniame metalo sluoksnyje didėja ir darosi lygi  $[H]'$ . Dabar mes turime potencialą  $\pi'$ , kuris yra didesnis už  $\pi$ , taip kad  $\pi' - \pi$  yra poliarizacijos potencialas, atitinkas srovę i. Priimsime, kad pasiekus potencialą  $\pi'$  nusistato stacionarinė padėtis, t. y. tokia padėtis, kada išlydinti ant elektrodo paviršiaus H ionai kompensuojami tų pačių ionų migracija ir jų difuzija, arba H ionai papildomi koku nors chemišku procesu, sakysime vandens disociacija.

Galutinas panašių procesų rezultatas bus susidarymas van-

denilio molekulių  $H_2$  arba elektrodo paviršiuje, arba išoriai. Vadinas, mes turėsime tokią reakciją:



Šito galutino produkto  $H_2$  laisva energija bus mažesnė kaip laisva energija vandenilio koncentracijos  $[H]'$ , nes  $H_2$  susidaro iš vandenilio atomų, spontaniniais procesais, kurie yra susiję su energijos šilimos pavidalo išsklaidymu. Taigi šito galutino proceso negrįžtamumas dėl kompensuojančių procesų lėtumo ir yra viršvoltažo priežastis. Ir viršvoltažas čia yra lygus galutino proceso laisvos energijos padidėjimui.

Trečia viršvoltažo teorija iš esmės panaši pereinamosios varžos teorijai. Jeigu tarp elektrolito ir elektrodo susidaro tam tikras sluoksnis, per kurį ionai gali prasimušti tik kai kuriose vietose, tai tasai sluoksnis trukdo patį elektrocheminį procesą. Tokios padėties rezultatas ir yra poliarizacija. Jeigu tasai sluoksnis arba filmas, kuris nepraleidžia ionų, yra tolydinis ir aptraukia visą elektrodo paviršių, tai per tokį sluoksnį srovė gali praeiti tiktai išsilydinant ionams ant šito sluoksnio, taip kad elektronai nuo ionų pasiekia elektrodą, arba nuo elektrodo pasiekia ionus, prasimušdami per šitą filmą. Tokiomis sąlygomis poliarizacija yra ne kas kita, kaip potencialų skirtumas, reikalingas tam, kad nugalėti filmo ominę varžą. Šitoki poliarizacija paprastai būna labai didelė (viršvoltažas) ir kai kada triukšminga.

Kalbant apie vandenilio viršvoltažą ant tokio elektrodo, kuris chemiškai neveikia elektrolitą, tenka manyti, kad  $H$  ant tokio elektrodo išsilydina atomais ir sudaro su elektrodo metalu savotišką lydinį, panašų paladio hidridui. Kada  $H$  išsilydina, tai  $[H']$  artimiausiame nuo elektrodo paviršiaus elektrolito sluoksnyje mažėja. Todėl išlydinto  $H$  koncentracija paviršutiniame elektrodo sluoksnyje gali pasidaryti itin didelė, kol pasirodys burbulai, jeigu kompensacijos procesai bus lėti. Bet galų gale ant elektrodo paviršiaus pasirodys molekulinis vandenilis burbulais ir tarp dujiško vandenilio susidarymo ant elektrodo paviršiaus ir  $H$  ionų išlydžio ant to paties paviršiaus nusistatys pusiausvira. Už tat voltažas smarkiai pakils, kol tokia pusiausvira bus pasiekta. Vadinas, mes šiuo atveju turėsime aukštą viršvoltažą.)

Ar šiaip ar taip, paprasčiausiu viršvoltažo išaiškinimu tenka laikyti tolydinio dujiško filmo ominę varžą. Juo didesnis to filmo storumas, juo didesnis bus viršvoltažas. Šituo žvilgsniu katodinis viršvoltažas yra potencialų skirtumas, reikalingas tam, kad elektronai galėtų prasimušti per tokį adsorbuotą filmą nuo metalo paviršiaus iki elektrolito rubežiaus. Galimas daiktas, kad kai kada ir patys ionai prasimuša pro tokį filmą iki metalo paviršiaus.

Adsorbuoto ant elektrodo dujiško filmo storumas didės, tol, kol adsorbcijos jėgos, veikiančios tokio filmo išorinius sluoksnius nenusmuks iki 0. Tada tokio filmo išoriniai sluoksniai pasirodys nepastovūs, prasidės jų kontraktacija burbului sudaryti. Šitas burbulas desorbuos nuo adsorbuoto sluoksnio dujas tokiu greitumu, koku tas adsorbuotas filmas gaus dujas ionų išlydžiu, ir šitas procesas tęsis tol, kol elektrodo traukos jėga, veikianti burbulą, nepasidarys mažesnė už to burbulo tendenciją atsiskirti nuo elektrodo. Šita traukos jėga pareina nuo elektriško dujų stovio, nes dujos, kurios atsiskiria nuo elektrodo, apamai yra šiek tiek elektriškai užtaisytos. Taigi einant šita dujiško filmo teorija, viršvoltažas yra potencialo nuopolis per adsorbuotą elektrodo paviršium dujų sluoksnį. Šito dujų sluoksnio storumas pareina nuo elektrodo paviršiaus prigimties, t. y. nuo jo adsorbcijos jėgos, nuo lengvumo, kuriuo ant to paviršiaus susidaro dujų burbulai ir nuo srovės tankumo.

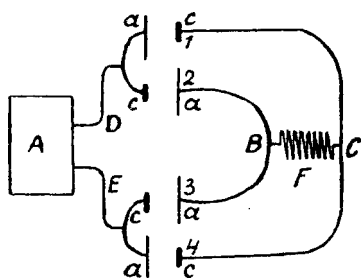
Panašiai galima aiškinti ir deguonio anodinį viršvoltažą. Mes žinome, kad pridėjus tam tikrą potencialų skirtumą prie Pt elektrodų, įkištų į silpną sieros rūkšties tirpalą, anodo potencialas iš syk smarkiai didėja ir pasiekus tam potencialui 1,6—1,7 voltų ant anodo pasirodo deguonio burbulai. Bet ir pasiekus tokią padėtį anodo potencialas didėja toliau. Kadangi deguonis pasirodo burbulų pavidalu prie tokio voltažo, kuris yra žymiai aukštesnis kaip grįžtamasai deguonio išlydžio voltažas, tai aišku, kad anodinis deguonio atpalaidavimo procesas yra negrįžtamas procesas. Anodinė poliarizacija čia apima intervalą beveik 3 voltų ir todėl sunku manyti, kad tos poliarizacijos priežastimi būtų deguonio filmo susidarymas ant anodo paviršiaus. Filmas išeitų per storas ir todėl visai nepastovus. Todėl manoma, kad anodinio viršvoltažo priežastimi yra tam tikro oksido susidarymas paviršutiniame elektrodo sluoksnyje.



Be aprašytų čionai poliarizacijos komplikacijų, aplamai užvardintų viršvoltažais, kurios pasireiškia kaip ant anodo, taip ir ant katodo, yra dar ypatinga rūšis pliarizacijos, kuri vadinasi pasyvumu ir kuri iki šiol konstatuota tik ant anodo. Metalas, pavartotas anodu, aplamai ionizuojasi, bet kai kada to metalo ionai jungiasi su elektrolito anionais arba su elektrolito molekulėmis, sudarydami ant elektrodo tirpstančias arba netirpstančias medžiagas. Kada toki medžiaga tirpsta, tai atitinkamai elektrodo srityje keičiasi metalo ionų koncentracija, būtent didėja ir, einant osmotine potencialo teorija, padidėjusi koncentracija trukdo metalo tirpimą. Vadinasi, tokiu atveju mes turime reikalo tik su koncentracijos poliarizacija, kuri, kaip jau mes žinome, nėra didelė. Bet, jeigu ant anodo susidaro blogai tirpstančios arba visai netirpstančios medžiagos sluoksnis ir jeigu ta medžiaga akyta, tai anodo kontakto paviršius su elektrolitu bus smarkiai sumažintas (mes čia kalbame apie efektingą anodo paviršių) ir todėl srovės tankumas smarkiai padidės, kitaip sakant ionų koncentracija medžiagos akytėse smarkiai padidės ir mes turėsime reikalo su itin žymia koncentracijos poliarizacija. Tokį atsitikimą mes turime, pavyzdžiui, kada anodu būna švinas, nes tada ant anodo paviršiaus susidaro plonesnis ar storesnis švino peroksido sluoksnis. Mes žinome, kad baigiantis akumuliatoriaus užkrovimui voltažas smarkiai kyla, todėl, kad dėl švino peroksido storoko sluoksnio susidarymo tada pasireiškia ant anodo itin sustiprinta koncentracijos poliarizacija.

( Bet, jeigu ant anodo susidaro kad ir plonas, bet tolydinis netirpstančios medžiagos sluoksnis, kuris glaudžiai apkloja anodo paviršių, tai tokio plono sluoksnio arba filmo susidarymas tiek smarkiai padidina anodinę poliarizaciją, kad nebėgalima jau išaiškinti tokios poliarizacijos koncentracijos pasikeitimu. Kai kada toksai ant anodo susidaręs filmas yra tiek plonas, kad jo ir matyti negalima. Metalų paviršius atrodo visai plonas. Mes tada turime molekulinio storumo filmą. Bet tokio filmo užtenka, kad visai sustabdyti srovę. Tada sakoma, kad metalas darosi pasyvus. Tokį atsitikimą mes turime paėmę anodu aliuminį, o katodu kad ir šviną, sakysime sieros rūkšties arba kokio nors sulfato tirpale. Dar geriau paimti fosfatų, karbonatų arba boratų tirpalus. Įkišus į tokį tirpalą Al plakštelę anodu

ir Pb plokštelę katodu ir pridėjus išoriai elektrovaromąją jėgą, Al plokštelė tuojaus apsitraukia tolydiniu hidroksido filmu ir sustabdo srovę net ir tuo atveju, jeigu išoriai pridėta 110 arba 220 voltų. Taigi tokia Al celė veikia kaip automatiškas vožtuvas. Pavyzdžiui, užkraudami akumuliatorių batareją iš elektros stoties tinklo, mes galime įterpti į užkrovimo tinklą tokią Al celę sujungę taip, kad Al būtų katodu, ir galime ramiai palikti tokį tinklą veikti be priežiūros, nes kada akumuliatorių batareja bus visai užkrauta, tai Al celė nepraleis srovės iš akumuliatorių batarejos į dinamo mašiną, jeigu dėl kokių nors priežasčių dinamo mašinos voltažas pasidarytų kiek mažesnis už akumuliatorių batarejos voltažą. Dalykas tas, kad einant srovei per celę iš batarejos Al plokštelė bus anodu ir tuoju ta srovė sustabds, nors Al paviršius atrodys visiškai normaliai. Iš to, kas čia pasakyta, aišku, kad apgręžus srovę, taip kad Al plokštelė būtų katodu, Al pasyvumas tuoju išnyksta ir Al celė tokios krypties srovę praleidžia. Reikia manyti, kad H arba redukuoja susidariusį ant Al paviršiaus molekulinį oksido filmą arba H ionai paskatina tokio filmo zoliaciją (perėjimą į tirpala), jeigu tas filmas yra kolidinis gelis.



*A - kintamos srovės išteklis  
α - aluminio elektrodas  
c - anglis elektrodas  
F - išoris tinklas*

50 pieš.

Taip pat bus suprantama, kad tokia Al celė galima pasinaudoti tam, kad išlyginti kintamąją srovę. Iš tikrųjų, prijungus prie tokios celės elektrodų kintamosios srovės išteklį, Al celė praleis tik tą fazę, kada Al plokštelė bus katodu ir nepraleis priešingos fazės. Mes gaušime tokiu būdu išlygintą arba nuolatinę srovę, bet nustosime pusės energijos. Galima vienok paimti kelias Al celes, sakysime, keturias, ir sukombinuoti jas taip su kintamosios srovės ištekl.

lium, kaip rodo 50 piešinys. Šitos schemos pagalba mes galime visą kintamosios srovės energiją paversti nuolatinės srovės energija. Taigi mes čia turime tikrą chemišką umformerį.

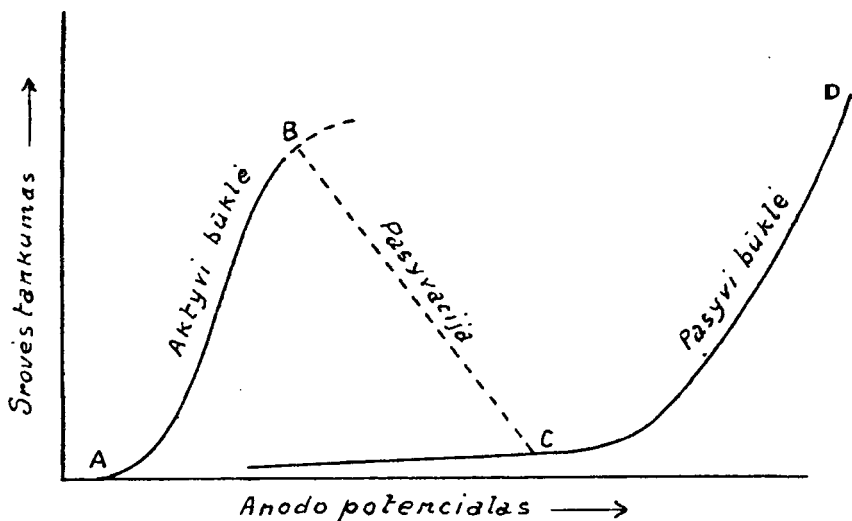
dėka to, kad Al plokštelė veikia kaip automatiškas vožtuvėlis: ji uždaro kelią vienos krypties srovei ir praleidžia priešingos krypties srovę. 50 pieš. raide A pažymėtas kintamosios srovės ištekliai, sakysime, Rumkorfo induktorius arba nedidelis alternatorius. Raide a pažymėti Al elektrodai, o raide c — anglio elektrodai. Tie elektrodai įkišti į silpną amonio borato tirpalą. Tokių Al celių mes čia turime keturias. Pirmojo viršutinio porio Al plokštelė sujungta su anglies plokštele, antrojo porio ir trečiojo porio anglies plokštelė sujungta su Al plokštele ketvirtąjo (apatinio) porio. Induktoriaus arba alternatoriaus poliai prijungti laidais D ir E prie ac ir ca. Iš kitos pusės nuo viršutinės celės anglies eina laidas C iki apatinės celės anglies. Taip pat nuo antrosios celės viršuje Al plokštelės eina laidas B į Al plokštelę celės 3. Laidai B ir C sujungti varža F, kuri čia lošia išorinio tinklo vaidmenį. Paimsime tokią alternatoriaus fazę, kada per D eina srovė į ac. Vadinasi, tada viršutinės celės 1 aluminio plokštelė yra anodu ir todėl nepraleidžia srovės. Už tat 2 celės aluminio plokštelė yra katodu ir praleidžia srovę, taip kad iš a į B teka srovė. Tuo pačiu laiku per laidą E srovė eina iš ca į alternatorių. Vadinasi, čia apatinės celės 4 aluminio plokštelė yra katodu, o celės 3 anodu. Taigi srovę praleidžia tikrai celė 4, vadinasi tuo pačiu laiku srovė teka iš C į c. Pusei periodo praėjus srovė apsigręžia. Dabar srovė iš A eina per E į ca. Taigi dabar celės 4 aluminio plokštelė yra anodas ir nepraleidžia šitos srovės. Už tat celės 3 Al plokštelė yra katodas ir praleidžia srovę, taip kad srovė iš celės 3 eina į B. Tuo pačiu laiku srovė iš ac viršuje grįžta per D į A. Vadinasi, dabar celės 2 viršuje Al plokštelė yra anodas ir nepraleidžia srovės. Už tat viršutinės celės 1 aluminio plokštelė yra katodas ir praleidžia srovę. Vadinasi, srovė plaukia nuo C į c pirmos viršutinės celės ir t. t... Taigi visą laiką į tašką arba mazgą B plaukia elektra, o nuo taško arba mazgo C nuteka elektra. Vadinasi, tarp taškų B ir C mes turime tam tikrą nuolatinį potencialo puolimą ir todėl per tinklą BC visą laiką eina nuolatinė srovė, Mes čia kiek smulčiau aprašėme šitą Al elektrolitinį ištiesėjimą arba umformerį, todėl kad jis turi šios tokios reikšmės ir laboratorijai ir praktikai.

Su Al celėmis anodinė poliarizacija gali pasiekti iki 600 voltų ir tada prasideda triukšmingas su liepsna ir šviesa išlydis per izoliuojantį filmą. Dar smarkiau poliarizuojašis tantalas ir volframas. Tiedu metalai, kaip anodai, sustabdo srovę iki 1000 voltų įtempimo. Vadinasi, tiedu metalai veikia dar geriau kaip automatiški vožtuvėliai. Reikia vienok pasakyti, kad šitie elektrolitiniai lygintuvai duoda pilną kintamosios srovės išlyginimą, kada kintamosios srovės dažnumas yra nedidesnis kaip 60 periodų per sekundę ir voltažas ne aukštesnis kaip 100 voltų.)

Ypatingą palinkimą pereiti į pasyvę būklę pasižymi geležies šeimos metalai, būtent: geležis, nikelis, kobaltas, manganas ir chromas. Šitie metalai lengvai pasyvuojasi nepaisant to, kad net optinėmis priemonėmis negalima nustatyti jų paviršiaus pasikeitimo. Kol metalas, paimtas anodu, yra aktingas, jis siunčia ionicus į elektrolitą, kitaip sakant suteikta jam teigiama elektra nukeliauja nuo jo į elektrolitą ionicais. Kada metalas darosi pasyvus, tai ant tokio metalo išsilydina deguonis, kaip ant tauriųjų metalų, paimtų anodais. Vadinasi, dabar teigiama elektra nuimama nuo anodo anionicais. Taigi pasyvi būklė yra normali tauriesiems metalams ir tų metalų aktinga būklė yra išimtis, o geležies metalams aktinga būklė yra normali, o pasyvi nenormali. Pasyvacijos taškas pareina nuo laiko, nuo elektrolito prigimties ir jo koncentracijos ir nuo srovės tankumo. Aplamai, pradėjus poliarizuoti stipriomis srovėmis arba visai negalima arba labai sunku pasiekti pasyvų stovį. Reikia poliarizuoti labai silpnomis srovėmis, pradėjus nuo decimiliampero ir atsargiai stiprinant srovę. Mes tada pastebėsime tokią proceso eigą. Iš pradžios voltažas ir srovė kyla proporcingai, paskum nustačius tam tikrą srovę ir voltažą, per trumpą laiką pastebima, kad srovė savaimi ima kristi, o voltažas kilti. Kada srovė nukris, iki tam tikro minimumo, vėl stiprinama poliarizuojanti srovė. Pasikartoja tas pats: srovė vėl ima savaimi kristi ir voltažas kilti. Visą tą laiką ant anodo paviršiaus nematyti jokių atmainų, bet peržengus tam tikrą voltažą ir srovės tankumą, ant anodo paviršiaus pasirodo deguonio burbulai ir dabar toliau vėl voltažas ir srovė kyla proporcingai. Išreikšiant šituos santykius grafiškai (atidedant potencialus abscisėmis, o srovės tankumus ordinatėmis) mes gauname pasyva-

19. Elektrochemija.

cijos kreivę, kurią atvaizduoja 51 pieš. Pirmoji kreivės dalis AB atitinka aktingai metalo būklei. Čia didėja srovės tankumas ir atitinkamai didėja anodo potencialas. Pasiekus tam tikrą srovės tankumą ir tam tikrą potencialą, kuris atitinka



51 pieš.

tašką B, srovė smarkiai krinta nuo B iki C, o voltažas smarkiai didėja. Šita pasyvacijos kreivės dalis BC dažnai susideda iš visos eilės kylančių ir krintančių atšakų. Čia dar metalas nėra pasiekęs pasyvės būklės, bet jo pasyvacija jau prasidėjo. Vadinasi, šitam intervale, pridėjus prie anodo išorinį teigiamą voltažą, metalas dalinai ionizuojasi, bet dalimi ant jo jau eina hidroksilo ionų išlydis, nepaisant to, kad išlydintų hidroksilo ionų arba deguonio ionų dar nepakanka kad sudarytų deguonio burbulus. Vadinasi, čia dar deguonio nesimato. Bet peržengus voltažą, kuris atitinka tašką C, kreivė ima smarkiai kilti aukšty, o ant anodo pasirodo dujiškas deguonis. Dabar didinant voltažą, atitinkamai stiprės srovė arba atbulai, didinant srovės tankumą kils voltažas. Pasyvi būklė yra pasiekta. Taigi pirmoji kreivės dalis AB reprezentuoja aktingą anodo būklę, antroji dalis BC atvaizduoja perėjimą iš aktingos į pasyvę būk-

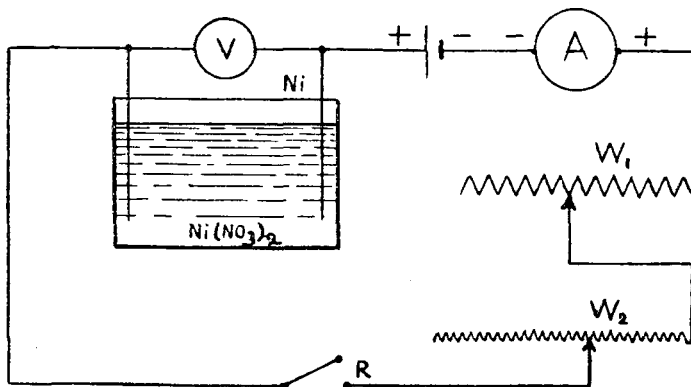
lę ir trečioji dalis CD išreiškia pasyvę būklę. Šitoj padėty, kaip jau pasakyta, tokie metalai, kaip Fe arba Ni niekuomet nesiskiria nuo Pt. Jeigu šituo elektrolitiniu būdu metalas pasyvuotas, tai jis dažnai pasilieka pasyvėje būklėje gan ilgai, bet ilgainiui darosi visgi vėl aktingu. Bet, jeigu tokį pasyvų metalą pavartoti katodu elektrolito tirpale, vadinasi, išlydinti ant jo H, tai jis lengvai ir greitai darosi vėl aktingas. Įdomu čia pabrėžti, kad superponuota kintamoji srovė trukdo anodo pasyvaciją. Galima manyti, kad srovė veikdama viena kryptimi pasyvuoja metalą, o priešinga kryptimi vėl jį aktyvuoja. Daug sunkiau ir kai kada visai negalima prašalinti pasyvumo mechaninėmis arba terminėmis priemonėmis.

Kai kurie anionai, kaip, pavyzdžiui,  $\text{OH}'$ ,  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{CrO}_4''$  smarkiai paskatina pasyvaciją. Esant tiems ionams tirpale, pasyvaciją pasiekama labai silpnomis srovėmis. Pabrėšime, kad visi tokie ionai turi deguonį. Antra vertus, tokie ionai, kaip H, Cl, Br trukdo pasyvaciją. Vadinasi, esant tokiems ionams tirpale, pasyvacija pasiekama tik sulyginami aukštais srovės tankumais. Ištirpęs elektrolite deguonis irgi palengvina pasyvaciją.

Iš to, kad dažniausiai pasyvacija lengviau pasiekama žemais srovės tankumais, matyti esminis skirtumas tarp pasyvės būklės ir viršvoltažo. Kaip mes jau žinome, didinant srovės tankumą, didėja ir viršvoltažas. Bet skirtumas pasireiškia ir tuom, kad viršvoltažas būna anodinis ir katodinis, o pasyvacija iki šiol mums žinoma tiktai anodinė. Katodinės pasyvacijos iki šių dienų niekas dar nėra pastebėjęs.

( 52 pieš. atvaizduoja pasyvacijos tinklą, kuris dažniausiai vartojamas, kada kiekybiniai sekama pasyvacijos eiga. Mes čia turime visų pirma akumuliatorių, pažymėta  $\pm$  arba net ir akumuliatorių batareją, iš kurios srovė eina per elektrolitinę celę. Toje celėje metalas, kuris reikia pasyvuoti, sakysime nikelis, yra anodu, o katodu galima paimti kitą metalą, sakysime šviną. Jeigu pasyvuojamas nikelis, elektrolitu gerai yra imti nikelio nitrata. Sujungimas aiškus iš schemos. Srovė iš batarejos eina į nikelio anodą, per elektrolitą į katodą, iš katodo per varžą  $W_2$ , paskum per varžą  $W_1$ , per miliampermetrą A ir atgal į batareją. Precizijos voltmetras V šuntu prijungtas prie celės elektrodų. Mes uždarome raktuku R tinklą ir reguliuo-

dami varžas  $W_2$  ir  $W_1$  nustatome tam tikrą silpną srovę, sakysime 1 miliamperą. Atskaitome voltmetru volтажą. Laukiame kokią minutę.. Jeigu srovė nesikeičia tai vėl reguliuodami varžas  $W_2$  ir  $W_1$  nustatome srovę, didesnę sakysime 2 miliamper. ir atskaitome volтажą ir t. t. Pasiekus tam tikrą srovę, pastebime jos smukimą, o volтаžo kilimą. Laukiame kol bus pasiekta sta-



52 pieš.

cionarinė padėtis. Nustatome dar stipresnę srovę, atskaitome volтажą ir vėl pastebime tos srovės smukimą ir volтаžo kilimą. Mes registruojame laiką ir tam laikui atitinkančias sroves ir volтаžus. Iš tokių davinių mes ir gauname pasyvacijos kreivę, kaip ją atvaizduoja 51 pieš. Savaimi suprantama, kad pradedant tokius bandymus reikia turėti aktingą metalą. Už vis geriau jį aktyvuoti prieš kiekvieną bandymų seriją, imant jį katodu rūkšties ar druskos tirpale.

Kada tokie metalai, kaip geležis, kobaltas ir nikelis pereina į pasyvę būklę, tai ant jų paviršiaus, kaip jau pasakytą, negalima konstantuoti jokių atmainų. Antra vertus, šituos metalus, ypač geležį, galima pasyvuoti chemiškai, įkišus trumpam laikui į azoto rūkšties 42—43% stiprumo arba į chloro rūkšties tirpalą. Ištraukta iš tokio tirpalo geležis nebereaguoja nei su sieros rūkšties, nei su vario sulfato tirpalais, tuo tarpu kaip paprasta geležis pirmuoju atveju atpalaiduoja H, o antruoju Cu. Galima manyti, kad šitas chemiškas pasyvumas yra susijęs su

deguonio veikimu, nes smarkiai oksiduojančios medžiagos, kaip azoto rūkštis, pasyvuoja geležį. Chemiškai pasyvuotos geliežies potencialas iš atžvilgio į tirpalą yra padidėjęs ir toksai metalas nebepasiduoda korozijai.

Panašiai kaip Fe metalai elgiasi ir Au. Paimtas anodu  $\text{AuCl}_3$  tirpale, Au ionizuojasi pasiekus voltažą 1,1 — 1,2 voltų. Bet pakilus voltažui iki 1,4 voltų darosi pasyvus, o pasiekus voltažą 1,73 voltų prasideda Cl ionų išlydis ant Au, nelyginant kaip ant Pt.

Pasyvacija visuomet pasireiškia anodinio potencialo pakilimu. Todėl suprantama, kad dažnai pasyvacija pasireiškia aukštesnio valentingumo ionų susidarymu, kaip tai būna su chromu ir su manganu. Juo aukštesnio valentingumo ionai susidaro ant metalo, juo aukštesnis bus metalo teigiamas potencialas. Pavyzdžiui, Cr visai normaliai ionizuojasi KJ tirpaluose iki tam tikro srovės tankumo. Peržengus šitą tankumą prasi-deda J ionų išlydis (J deponavimas ant anodo), bet Cr visai nesiionizuoja HCl ir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpaluose paprastomis temperatūromis, kaip tai konstatavo Hittorfas. Vadinasi, tokiomis sąlygomis Cr iš syk būna kaip ir pasyvus. Už tat pakėlus temperatūrą iki 40—50° Cr tirpsta minėtose rūkštyse, vadinasi siunčia į tirpalą ionus, būtent šešiavalenčius  $\text{Cr}^{++++}$ , kurie su hidroksilo ionais ir su vandeniu duoda anionus  $\text{CrO}_4^{--}$ . Taigi į panašų Cr elgėsi tenka taipgi žiūrėti kaipo į jo pasyvaciją. Taip pat elgiasi ir Mn. Dažnai pasyvacijos fenomenas pasižymi periodiškumu. Anodiniai pasyvuojant metalą pasiekama tokia padėtis, kada savimi srovė nusmunka, o voltažas pasikelia, bet vėliau irgi savimi voltažas ima smukti, o srovė kilti, paskum vėl srovė smunka, o voltažas kyla ir t. t., pakol nebus pasiekta aiškiai pasyvi būklė. Šitokius apsireiškimus Hittorfas ir paskum kiti pastebėjo su Cr. Pastaraisiais laikais periodiškas pasyvumas konstatuotas su geležim.

Kai dėl pasyvumo teorijų, tai jos iš esmės yra tokios pat rūšies, kaip ir anodinio viršvoltažo teorijos. Pasyvumo priežastimi laikoma tam tikra deguonio koncentracija arba oksido filmas ant elektrodo paviršiaus, arba oksiduojančių medžiagų koncentracijos padidėjimas arti nuo anodo. Susidarymas plono deguonio filmo ant anodo paviršiaus, kuriuo dažniausiai aiškina-mas anodinis viršvoltažas, nelaikomas pasyvumo priežastimi.



Dalykas tas, kad anodinis pasyvumas prasideda žymiai žemiau grįžtamojo deguonio potencialo. Taigi sunku manyti, kad tokiomis sąlygomis galėtų susidaryti pakankamo storumo deguonio filmas, kuris galėtų sutrukdyti metalo ionizaciją arba aniono išlydį, apamai srovės perėjimą tarp elektrodo ir elektrolito. Pasiekus pasyvumą, deguonis išsilydina ant anodo itin žemais srovės tankumais. Todėl ir manoma, kad pagrindinė anodinės pasyvacijos priežastis yra kokio nors oksido filmo susidarymas ant metalo paviršiaus.

Atsivėlgdamas į Al, wolframo ir tantalio pasyvaciją, Schulze mano, kad pasyvacijos priežastimi būna plonas dujų filmas ant anodo ir metalo oksido sluoksnis, kurio akytės užpildytos elektrolitu ir dujomis. Taigi susidaro kaip ir kondensatorius itin aukšto talpumo ir didelės varžos, taip kad susitaupęs tame kondensatoriuje elektros kiekis negali išnykti akimirka. Schulze nurodo ir į tai, kad temperatūros pakilimas trukdo pasyvaciją, nes aukštesnėmis temperatūromis filmų susidarymas yra apsunkintas.

(Naujosios alotropijos teorijos autorius Smits nesutinka su Schulze nuomone ir laiko pasyvumo pagrindine priežastimi metalo ionizacijos pasivėlavimą iš atžvilgio į suteikiamą tam metalui teigiamą įlydį. Kada sakysime Al anodui suteikiamas teigiamas potencialas, paviršutinio Al sluoksnio atomai tuojau atiduoda elektronus ir ionizuojasi, bet ilgai Al atomų ionizacija atsilieka nuo elektronų judėjimo, todėl kad susidarę metalo vidujiniuose sluoksniuose ionai nebespėja akimirka pasiekti metalo paviršiaus ir pereiti į tirpalą. Tokiu būdu Al elektrode tauposi teigiamas įlydis ir jo potencialas kyla ir jau šito potencialo kylimo pasėka yra oksido susidarymas ir jo akytėse elektrolito ir dujų susitaupymas. Taigi, anot Smitso, pirminė pasyvacijos priežastis yra pasivėlavimas metalo ionizacijos iš atžvilgio į elektronų judėjimą. Tokiomis sąlygomis metalas darosi labai panašus metaloidui ir tokio metalo elektros laidumas smarkiai smunka, o jau filmų ir oksidų susidarymas yra antrinis dalykas.

Siaip ar taip, ir viršvoltažas ir pasyvumas yra negrįžtamieji elektrolizo efektai. Tų efektų pagrindinė priežastis yra mažas greitumas to ar kito elektrodinio proceso. Kadangi kylant temperatūrai visokių procesų greitumas smarkiai didėja,

tai suprantama, kad viršvoltažo ir pasyvumo fenomenai silpnai pasireiškia aukštesnėmis temperatūromis. Žodžiu, aukštesnėmis temperatūromis minimi čia negrįžtamieji elektrolizo efektai silpnėja.

Sąryšy su šitais efektais, paminėsime čionai vadinamą anodinį efektą aukštomis temperatūromis, nes tasai efektas yra labai panašus į viršvoltažo ir pasyvumo fenomenus. Šitą efektą pirmutinis pastebėjo Richardas Lorenzas, elektrolizuodamas aukštomis temperatūromis  $\text{PbCl}_2$  druską, ir žymiai vėliau šitą Lorenzo pastebėjimą patvirtino Čepinskis, kuris irgi elektrolizavo aukštomis temperatūromis  $\text{PbCl}_2$  tarp dviejų anglies elektrodų. Kame yra tas anodinis efektas, paaiškinsime citata iš Čepinskio darbo: „Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen“, Band XXX, 1899, puslap. 245:

„Elektrolizuojant sutirpintą aukštomis temperatūromis  $\text{PbCl}_2$  labai dažnai anglies anodas ima smarkiai kaisti ir leisti šviesą. Tai pastebima tikrai ant tos anodos dalies, kuri įkišta į sutirpintą elektrolitą. Šitas fenomenas labai apsunkina poliarizacijos matavimus elektrolizo metu. Be jokios matomos arba suprantamos priežasties iš syk srovė smunka beveik iki 0, voltažas smarkiai pasikelia ir anodas (Cl elektrodas) smarkiai įkaista leisdamas beveik baltą šviesą. Ant įkištos į elektrolitą anodo dalies viso paviršiaus vyksta išlydis kibirkštėmis ir šita elektrodo dalis atrodo kaip ir apsupta permatomu dujų sluoksniu, kuris griežtai atskiria elektrodą nuo elektrolito. Tuo pačiu laiku girdisi žemas tonas, nelyginant kaip induktoriaus tonas. Kai kada šitas fenomenas, nei iš šio nei iš to atsiradęs, savaimi išnyksta. Kai kada užtenka pakratyti anodą, bet dažniausiai tenka išvilkti anodą iš elektrolito ir paskum iš naujo įkišti jį į elektrolitą, kad prašalintų šitą fenomeną. Pirmas šitą fenomeną pastebėjo prof. Lorenzas elektrolizuodamas  $\text{PbCl}_2$ , vėliau Migné elektrolizuodamas sutirpintą Al chloridą, paskum Hulin elektrolizuodamas  $\text{PbCl}_2$  ir NaCl mišinį. Man teko dar pastebėti šitą fenomeną itin dažnai elektrolizuojant sutirpintą kadmio chloridą ir rečiau elektrolizuojant švino bromidą ir sidabro bromidą. Racionalaus šito fenomeno išaiškinimo iki šiol dar nėra. Priimta laikyti jo priežastimi pereinamąją varžą dėl susidarymo dujų sluoksnio apie anodą. Man teko

konstatuoti, kad pasirodžius šitam fenomenui poliarizacija smarkiai smunka, pavyzdžiui elektrolizuojant sutirpintą  $\text{PbCl}_2$  temperatūra  $658^\circ$  poliarizacijos elektrovaromoji jėga yra 1,136 voltai (t. y. elektrovaromoji jėga reakcijos:  $\text{Pb} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2$ ). Bet anodui įkaitus ta poliarizacija yra lygi tik 0,646 voltų".

Aplamai šitas fenomenas pasireiškia su anglies ir grafito anodais elektrolizuojant aukštomis temperatūromis fluoro, chloro, bromo ir jodo junginius su metalais. Už vis lengviau apie anodą susidaro fluoro sluoksnis ir už vis sunkiau jodo garų sluoksnis. Kada toksai dujų sluoksnis susidaro, tai elektros išlydis per šitą sluoksnį darosi visai panašus volto lankui tarp elektrolito ir elektrodo (tiksliai kalbant, daugybė mažų Volto lankų). Srovės tankumas, prie kurio šitas anodinis efektas pasirodo, pareina nuo elektrolito prigimties ir temperatūros. Kaip jau pasakyta, už vis lengviau anodinis efektas pasirodo elektrolizuojant fluoro ir Cl junginius. Juo aukštesnė elektrolito temperatūra, juo didesnis yra srovės tankumas, reikalingas tam fenomenui pasirodyti. Vidutiniškai jis pasirodo ant anodo iš kietos anglies, kada srovės tankumas yra lygus 4—5 amper., skaitant 1  $\text{cm}^2$ , o ant anodo iš grafito, kada srovės tankumas pasiekia 7—8 amper. ant  $\text{cm}^2$ . Dažnai anodinis efektas yra susijęs su anodo svorio sumažėjimu, nes susidaro junginiai  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ . Šitų medžiagų susidaro juo daugiau, juo aukštesnė temperatūra. Metalų oksidai, ištirpinti elektrolyte, didina srovės tankumą ir temperatūrą, kuriomis prasideda anodinis efektas.

Be virš nurodytų priemonių šitam fenomenui pašalinti, gerai veikia dar srovės apgręžimas, nes apgręžta srovė panaikina susidariusi apie anodą dujų sluoksnį.

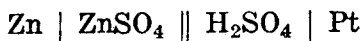
Kokia nebūtų anodinio efekto priežastis, bet čia paprasta akimi matosi dujų arba garų sluoksnis tarp anodo ir elektrolito. Šitas fenomenas skiriasi nuo pasyvacijos tuom, kad jis pasireiškia ir aukštomis temperatūromis, kai kada net juo geriau, juo aukštesnė temperatūra. Pasyvacija gi pašalinama temperatūros pakilimu, nes temperatūros pakilimas trukdo perėjimą į pasyvę būklę. Galima manyti, kad paviršiaus įtempimo jėgos lošia svarbiausį vaidmenį dujų arba garų sluoksnio susidaryme. Bet tos kapiliarinės jėgos kontakto srityje tarp kietos ir

skystos fazių aukštomis temperatūromis beveik visai neištirtos.

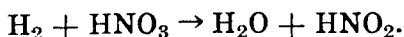
Jau anksčiau paminėta, kad elektrolizuojant galima žymiai sumažinti poliarizaciją, jeigu uoliai maišyti elektrolitą, nes maišymas žymiai pagreitina koncentracijų išsilyginimą difuzijos keliu. Bet visiško koncentracijų išsilyginimo maišymu pasiekti negalima; šioji tokia poliarizacija pasilieka. Poliarizacijos sumažinimui arba net pašalinimui patogesnis būdas yra kelti temperatūrą, nes difuzijos ir chemiškų procesų greitumas smarkiai didėja kylant temperatūrai. Taigi pakankamai pakilus temperatūrai poliarizacija kai kada ir išnyksta.

Kai kada poliarizacija pašalinama kokios nors medžiagos specifiniu veikimu elektrodo srityje. Tada kalbama apie depoliarizaciją. Pavyzdžiui, nikelio anodinis tirpimas  $\text{NiSO}_4$  tirpale yra susijęs su žymia poliarizacija. Bet pridėjus prie elektrolito  $\text{Cl}$  ionų, nikelio ionai susidaro labai lengvai. Dalykas tas, kad nesant  $\text{Cl}$  ionų  $\text{Ni}$  ionai anodo srityje lengvai jungiasi su hidroksilo ionais ir duoda blogai tirpstantį  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  filmą, kuris trukdo  $\text{Ni}$  anodo ionizaciją, o kada elektrolite yra laisvų  $\text{Cl}$  ionų, tai  $\text{Ni}$  ionai lengvai jungiasi su  $\text{Cl}$  ionais ir duoda gerai tirpstantį medžiagą  $\text{NiCl}_2$ . Vadinasi šituo atveju nėra trukdančio  $\text{Ni}$  ionizaciją filmo. Todėl tokių medžiagų prie elektrolito pridėjimas, kurios ištirpina netirpstantį filmą, pašalina poliarizaciją. Tokios medžiagos vadinasi depoliarizatoriais.

Galvaninė celė, sudaryta iš  $\text{Zn}$  įkišto į  $\text{ZnSO}_4$  tirpalą ir  $\text{Pt}$  įkištos į sieros rūkšties tirpalą, perskyrus abudu elektrolitus diafragma, smarkiai poliarizuojasi ir todėl tokios celės elektrovaramoji jėga nedidelė, apie 0,7 volto. Dalykas tas, kad celėje

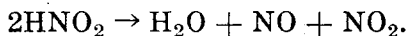


cinko anodas ionizuojasi, o ant  $\text{Pt}$  katodo išsiskiria  $\text{H}$ , kuris ir yra didelės poliarizacijos priežastimi. Bet jeigu pridėti prie sieros rūkšties tirpalo azoto rūkšties, tai ta rūkštis sudegina  $\text{H}$  ir tokiu būdu smarkiai sumažina poliarizaciją:



Tokiomis sąlygomis šitos celės elektrovaramoji jėga darosi lygi 1,8 voltų. Tad mes turime Grove arba Bunzeno celę. Vadinasi,

čionai azoto rūkštis yra depoliarizatorius. Poliarizacijos prašalinimas remiasi oksidacijos reakcija katodo srityje. Su tokia cele nemalonu dirbti todėl, kad dėl azotinės rūkšties atsiradimo susidaro azoto oksidų:



Taigi depoliarizatorius naudingas tuom, kad jis pakeičia vieną iš elektrodo procesų ir žymiai sumažina voltažą, reikalingą tam tikram elektrolitiniam procesui įvykdyti. Pavyzdžiui, įkišus du Pt elektrodus į vario sulfato tirpalą ir pridėjus išorai prie tų elektrodų dviejų voltų elektrovaromąją jėgą, turėsime smarkią anodinę poliarizaciją, todėl kad ant Pt anodo išsiskiria deguonis (o ant Pt katodo išsiskiria Cu). Kad elektrolitinis procesas eitų, prie tokios celės reikia pridėti bent 1,5 voltų elektrovaromąją jėgą. Sumažinti arba net ir eliminuoti anodinę poliarizaciją mes galime čionai trukdydami deguonio išsiskyrimą. Mes tai pasiekiamo pridėję prie  $\text{CuSO}_4$  tirpalo tam tikrą kiekį  $\text{FeSO}_4$ . Tada pakanka elektrovaromosios jėgos 0,4 volto, kad elektrolitinis procesas eitų ryškiai. Dalykas tas, kad pridėjus  $\text{FeSO}_4$  mes turime laisvus fero ioneis, kurie anodo srityje oksiduojasi ir virsta feri ioneis. Vadinasi, deguonio susidarymo reakciją pakeičiama čionai oksidacijos reakcija:  $\text{Fe}^{II} \rightarrow \text{Fe}^{III}$  ir tokiu būdu anodinę poliarizaciją prašalinama.

Zinant kokios rūšies yra chemiškas procesas anodo ar katodo srityje, galima suvokti kokių medžiagų reikia pridėti, kad prašalinti arba sumažinti anodinę arba katodinę poliarizaciją. Todėl ir svarbu, kaip anksčiau pasakyta, nustatyti poliarizacijos kreives įvairiems anodiniams ir katodiniams procesams nes tie procesai dažnai keičiasi peržengus tam tikrą srovės tankumą. Pavyzdžiui, įkišus Pt kaip katodą į mišinį normalinio  $\text{ZnSO}_4$  tirpalo ir 0,5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalo, žemais srovės tankumais ant katodo išimtinai išsiskiria H, o aukštais srovės tankumais Zn. Poliarizacijos kreivė duoda atsakymą į klausimą, kokios rūšies chemiška reakcija anodo ar katodo srityje vyksta elektrolizuojant tam tikru srovės tankumu.

Įvairios depoliarizacijos reakcijos turi didelės reikšmės ir šių dienų chemijos pramonei, pav. organinių dažų gamyboje, kurioje pagrindinė medžiaga yra anilinas  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ . Benzolo nitrinimu gaunamas nitrobenzolas  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ . Šita reakcija

lengva ir paprasta. Tasai nitrobenzolas elektrolitinėje celėje katodo srityje redukuojasi iki anilinio. Savaimi suprantama, kad tokioje celėje katodu reikia paimti metalą su kiek galima didesniu viršvoltažu vandeniliui. Už vis geriau paimti Zn, kuris turi aukštą viršvoltažą vandeniliui. Praktikoje vartojamas pigesnis metalas geležis, kurio viršvoltažas vandeniliui pakankamai aukštas ir duoda gerą išėjimą anilinui. Antra vertus, anodo srityje tasai anilinas oksiduojasi ir virsta nitrobenzolu. Ir čia juo aukštesnis metalo viršvoltažas deguoniui, juo smarkiau vyksta oksidacijos procesas. Plyna platina turi aukštą viršvoltažą deguoniui ir ji imama anodu, kada reikia įvykdyti oksidacijos procesą. Bet praktikoje anodu galima paimti ir geležį, todėl kad geležis, kaip jau mes matėme, lengvai pasyvuojasi.

## 9 §. Galvaninės celės pagrindinės termodinaminės lygtys.

Pagrindinės termodinaminės funkcijos. Plancko entropės lygtys. Gibbso — Helmholtzo lygtys. Laisvos energijos sąvoka. Entropė ir laisvos energijos temperatūrinis koeficientas. Pastovios pusiausviros termodinaminis apibrėžimas. Spontaniinė reakcijos eiga ir chemiško giminingumo miera. Ioninių reakcijų šiliminiai efektai (ionizacijos šilima). Temperatūrinis elektrovaromosios jėgos koeficientas ir ionizacijos šilima. Temperatūriniai koeficientai ir valentingumas. Nernsto šilimos teorema ir Plancko III termodinamikos principas. Absoliutinė entropė. Entropės atmainos ir temperatūriniai koeficientai. Tų atmainų ryšiai su elementų ir chemiškų junginių valentingumu.

Šio veikalo 3 § keliais pavyzdžiais parodyta, kaip sprendžiamos galvaninės celės problemos termodinamikos metodais. Kaip jau ne vieną kartą pasakyta, termodinaminis tos ar kitos chemiškos problemos išsprendimas yra pagrindinis dalykas ir todėl mes šitame straipsnyje padarysime trumpą apžvalgą įvairių termodinaminių lygčių, su kurių pagalba nagrinėjami galvaninės celės procesai.

Termodinaminėse lygtyse pasikartoja šios termodinaminės funkcijos:

- U — sistemos vidaus energija;
- S — sistemos entropė;
- A — sistemos darbo turinys;
- H — sistemos šilimos turinys;
- F — sistemos laisva energija.

Kurias iš tų funkcijų reikia imti sustatant termodinaminės lygtis, pareina nuo to, kokie kintamieji dydžiai yra fiksuoti, kitaip sakant pareina nuo to, kokios rūšies sistemos suvaržymai.

Suteikdami bet kuriai sistemai be galo mažą šilimos kiekį  $dQ$ , mes pakeisime be galo mažai sistemos vidaus energiją ir jos darbo turinį. Einant I termodinamikos dėsniu šitie pasikeitimai yra surišti tokia lygtimi:

$$dQ = dU + p dV.$$

Cia  $dV$  reiškia sistemos tūrio be galo mažą pasikeitimą, o  $p dV$  yra be galo mažas darbo turinio pasikeitimas. Iš šitos lygties seka:

$$\frac{dQ}{T} = dS = \frac{dU + p dV}{T} \dots \dots \dots (1)$$

Tai yra Plancko entropės lygtis. Šita lygtis galioja tiksliai grįžtamiems procesams, vadinasi, tokiems procesams, kuriuose išoris spaudimas ir sistemos spaudimas skiriasi vienas nuo antro be galo mažai. Jeigu išoris spaudimas didesnis už sistemos spaudimą, tai procesas bus negrįžtamas ir tada

$$dS > \frac{dU + p' dV}{T}.$$

Tai yra II termodinamikos dėsnio išraiška. Šią dėsnį izoliuotoms sistemoms trumpai galima išreikšti ir taip:

$$dS \geq 0.$$

Tai reiškia, kad vykstant izoliuotose sistemose negrįžtamiems procesams, entropė auga.

Jeigu procesas vyksta izoterminiai ir grįžtamai, tai gauname maksimum darbą. Pažymėsime šią darbą ženklu  $w$ . Tasai darbas gali būti įvairių rūšių: mechaninis, elektriškas, kapiliarinis, gravitacijos darbas ir pan. Visais atvejais tasai maksimum darbas grįžtamiems izoterminiams procesams yra lygus funkcijos  $A$  atmainai. Pažymėsime šitos funkcijos didumą pradžios padėtyje ženklu  $A_1$ , o galutinėje padėtyje ženklu  $A_2$ . Tad mes turime:

$$(A_1 - A_2) = (-\Delta A) = w.$$

Pabrėšime, kad sistemos darbo turinio  $A$  absoliutinė vertė nežinoma ir kad  $(-\Delta A)$  visai nepareina nuo to kelio, kuriuo sistema perkelta iš vienos padėties į antrą padėtį. Šita prasme



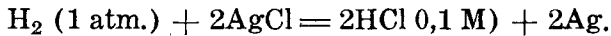
funkcija A yra panaši funkcijai U (vidaus energija), kurios absoliutinė vertė irgi nežinoma ir kurios atmainos irgi nepareina nuo to kelio, kurio sistema perkelta iš vienos padėties į antrą padėtį.

Bendresnė funkcijos A definicija yra ši:

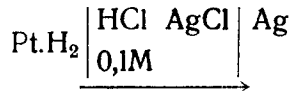
$$A = U - TS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Helmholtzo nuomone, visa sistemos energiją galima padalinti į dvi dali: vieną, kuri gali būti paversta darbu, ir antra, kuri negali būti paversta darbu. Pirmąją dalį Helmholtzas vadina sistemos laisva energija, o antrąją — sistemos suvaržyta energija. Kadangi į entropės funkciją S galima žiūrėti kaip į sistemos nedarbingumo mierą, tai šita suvaržytos energijos dalis ir išreiškiama absoliutinės temperatūros ir entropės sandauga (TS). Taigi lygtyje (2) A yra Helmholtzo laisva energija, o TS — suvaržyta energija.

Imame tokią reakciją:



Sudarome galvaninę celę:



Šitoje celėje vyksta virš parašyta reakcija, ir vykstant tai reakcijai pasireiškia žymus tūrio sumažėjimas. Taigi šita reakcija yra elektriško darbo išteklis ir prie to darbo prisideda dar atmosferos darbas, atliktas iš atžvilgio į sistemą. Matavimu nustatome celės elektrovaromąją jėgą E. Tad elektriškas darbas yra  $\nu EF$ , o atmosferos darbas  $p \cdot \Delta V$ . Taigi visas darbas yra  $\nu EF + p \Delta V$ .

Einant virš duota definicija, sistemos funkcija  $F = A + pV$  (3), kada vykstant procesui spaudimas nesikeičia. Kadangi absoliutinė vertė nei A nei F nežinoma, tai lygtį (3) galima parašyti ir taip:

$$\Delta F = \Delta A + p \Delta V.$$

Kadangi  $(-\Delta A) = w$  (žiūr. anksčiau), tai galima parašyti:

$$\Delta F = \Delta A + p \Delta V = -w + p \Delta V.$$

Bet  $w = v EF + p\Delta V$  (žiūr. anksčiau). Todel

$$\Delta F = -v EF - p\Delta V + p\Delta V = -v EF.$$

arba  $(-\Delta F) = v EF$  (4). Tai reiškia, kad celės atliktas elektriskasis darbas yra lygus sistemos laisvos energijos sumažėjimui.

Kondensuotose sistemose, t. y. kietose ir skystose, kur reakcijose nedalyvauja dujos, turio pasikeitimas  $\Delta V$  yra mažas dydis ir jį galima ignoruoti. Tad tokioms sistemoms  $\Delta A = \Delta F$ . Tai yra Helmholtzo laisvos energijos atmainos nuolatinio tūrio sistemoms.

Termodinamikos kurse (žiūr. prof. V. Čepinskis, Termodinamika, puslap. 82) duota tokia lygtis:

$$\varphi = U - TS + pV = F \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

(šiandien šitoje lygtyje vartojamas ženklas  $F$  todėl, kad iš esmės šita lygtimi išreikšta funkcija nesiskiria nuo laisvos energijos). Šita lygtis, kuri vadinasi termodinaminio potencialo lygtis, yra ypatingai naudinga. Pažymėsime sistemos šilimos turinį ženklu  $H$ . Tad einant I termodinamikos dėsniu turime:

$$H = U + pV \text{ arba } \Delta H = \Delta U + p\Delta V,$$

kadangi funkcijos  $H$  absoliutinė vertė irgi nežinoma. Pakeisime lygtyje (5) funkciją  $U$  išraiška  $H - pV$  (žiūr. funkcijos  $H$  lygtį). Tad turėsime:  $F = H - TS$  (6). Šita lygtimi mes surišame sistemos funkciją  $F$  (laisva energija) su tos sistemos šilimos turiniu  $H$  ir jos entropie  $S$ .

Pažymėsime čionai, kad nuolatinio spaudimo sistemoms  $\Delta H$  yra reakcijos šilima paimta su neigiamu ženklu ir priminsime, kad temperatūrinis šito dydžio koeficientas pagal Kirchhofą išreiškiamas taip:

$$\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = C_p \text{ (reakcijos produktų)} - C_p \text{ (reaguojančių medžiagų)}$$

Čia  $C_p$  reiškia sistemos šilimos talpumą esant nuolatiniam spaudimui.

Dabar eisime prie Helmholtzo ir Gibbso svarbių lygčių, kuriose figuruoja visos čia pažymėtos termodinaminės funkci-

jos ir jų temperatūriniai koeficientai. Diferencijuojame lygtį (2). Gauname:

$$dA = dU - TdS - SdT.$$

Iš lygties (1) turime:

$$TdS = dU + pdV.$$

Taigi dA lygtyje pakeičiame dydį TdS reiškiniu

$$dU + pdV$$

ir gauname:

$$dA = -SdT - pdV.$$

Jeigu vykstant procesui sistemos tūris nesikeičia, tad:

$$dA = -SdT \text{ ir } \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Vadinasi, nuolatinio tūrio sistemos entropė yra lygi funkcijos A temperatūriniam koeficientui, paėmus jį su priešingų ženklų. Šitas santykis kaip pamatysime, yra itin reikšmingas.

Grįžtame prie lygties (2) ir pakeičiame šitoje lygtyje  $-S$  reiškiniu  $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ . Gauname:

$$A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Tai yra žinomas Helmholtzo lygtis sistemoms grįžtamojo ir izoterminio proceso maksimum darbui apskaityti. Šita lygtimi jau mes pasinaudjome šio veikalo 3 §.

Diferencijuojame lygtį (5). Gauname:

$$dF = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp.$$

Pakeičiame šitoje lygtyje TdS reiškiniu  $dU + pdV$  (žiūr. lygtį (1)). Gauname:

$$dF = -SdT + Vdp.$$

Jeigu vykstant procesui sistemos spaudimas nesikeičia, tai iš šitos lygties seka:

$$dF = -SdT \text{ ir } \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Tai reiškia, kad ir nuolatinio spaudimo sistemoms entropė yra lygi sistemos laisvos energijos temperatūriniam koeficientui, paėmus jį su priešingu ženklu.

Grįžtame prie lygties (6)  $F = H - TS$  ir pakeičiame šioje lygtyje —  $S$  reiškinį  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p$ . Tad turėsime:

$$F = H + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Tai yra Gibbso lygtis, kuri iš esmės yra panaši Helmholtzo lygčiai. Galima pasakyti, kad vienu ir kitu atveju mes turime termodinaminio potencialo arba laisvos energijos lygtį su tuom vienok skirtumu, kad Helmholtzo lygtyje figuruoja termodinaminis potencialas arba laisva energija nuolatinio tūrio, o Gibbso lygtyje ta pati funkcija nuolatinio spaudimo sistemose. Kadangi mes dažniausia turime reikalo su reakcijomis, kurios vyksta spaudimui nesikeičiant, tai aišku, kad fizinėje chemijoje dažniausia tenka naudotis Gibbso lygtimi.

Kaip jau pasakyta, nei  $U$ , nei  $H$ , nei  $F$  absoliutinės vertės nežinomos. Todėl praktiškai Helmholtzo lygtį mes vartojame tokioje formoje:

$$\Delta A = \Delta U + T \left(\frac{\partial (\Delta A)}{\partial T}\right)_v, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

o Gibbso lygtį rašome taip:

$$\Delta F = \Delta H + T \left(\frac{\partial (\Delta F)}{\partial T}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

atsimindami, kad  $\Delta H$  yra reakcijos šiluma, paimta su ženklu —.

Grįždami prie lygties (5) ir diferencijuodami ją, paliekant spaudimą ir temperatūrą be atmainos, turime:  $[\partial F]_{p,T} = dU - TdS + pdV$ ,

arba atsižvelgdami į tai, kad  $TdS \geq dU + pdV$ , gauname:

$$[\partial F]_{p,T} \leq 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Tai reiškia, kad izoterminiai procesai, esant nuolatiniam spaudimui, savaimi visuomet vyksta laisvos energijos mažėjimo kryptimi. Taigi lygtis (13) duoda mums progos iš anksto numatyti reakcijos eigos linkmę. Be to, kadangi spontaniniuose

procesuose laisva energija visuomet mažėja, tai mes turėsime pastovią pusiausvirą kada funkcija  $F$  pasieks minimumą, vadinasi, kada  $dF=0$ . Tai yra termodinaminis pastovios pusiausviros apibrėžimas, nesikeičiant temperatūrai ir spaudimui. Taigi funkcija  $F$  duoda mums progos iš anksto numatyti reakcijos eigą, nustatyti tos reakcijos pusiausviros sąlygas ir be to apskaityti reakcijos maksimum darbą, nes, kaip jau mes matėme, atliktas sistemos maksimum darbas yra lygus šitos funkcijos  $F$  sumažėjimui. Šita prasme dydis ( $-\Delta F$ ) yra reakcijos chemiško giminingumo miera.

Truputį pertvarkius lygtį (12) gaunama:

$$-\Delta H = -\Delta F - T \frac{\partial (-\Delta F)}{\partial T}.$$

$$\text{Kadangi } -\Delta F = \nu EF, \text{ tai } \frac{d(-\Delta F)}{dT} = \nu F \frac{dE}{dT}.$$

Atsižvelgus į tai lygtis (12) virsta tokia lygtimi:

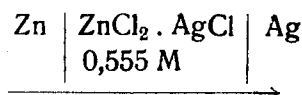
$$-\Delta H = \nu EF - \nu FT \frac{dE}{dT} \quad . . . . . (14)$$

Sistemoje, kuri susideda tik iš kietų kūnų, skysčių ir tirpalų  $-\Delta H$  apytikriai yra lygus  $-\Delta U$  ir jeigu temperatūrinis koeficientas  $\frac{dE}{dT}$  yra mažas, tai apytikriai

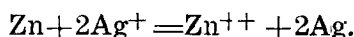
$$\nu EF = -\Delta H = -\Delta U \text{ ir } E = \frac{-\Delta H \cdot 4,19}{\nu \cdot 96500} = \frac{-\Delta U}{\nu \cdot 23031}.$$

Šitoje formulėje  $\Delta U$  išreikštas Jouliais. Vadinasi tada galima apskaityti elektrovaromąją jėgą pagal žinomą jau mums Thomsono-Bertheloto taisyklę. Visais kitais atvejais elektrovaromoji jėga apskaitoma pagal lygtį (14), jeigu žinoma reakcijos šiluma ir elektrovaromosios jėgos temperatūrinis koeficientas, arba atbulai, apskaitoma reakcijos šilumą, jeigu žinoma elektrovaromoji jėga ir jos temperatūrinis koeficientas. Kadangi galvaninėje celėje mes turime reikalo su ioninėmis reakcijomis, tai tokiais atvejais kalbama apie ionizacijos šilumą. Galvanimetrinis metodas tai ionizacijos šilimai nustatyti yra daug tikslesnis kaip kalorimetrinis metodas.

Imame reakciją:  $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2(0,555 \text{ M}) + 2\text{Ag}$ . Tos reakcijos šilimai nustatyti mes sudarome iš dalyvaujančių reakcijoje medžiagų galvaninę celę:



Šitoje celėje mes turime tokią ioninę reakciją:



Matuojame šitos celės elektrovaromąją jėgą įvairiomis temperatūromis ir tais matavimais surandame, kad temperatūra 0°C.  $E = 1,015$  voltų ir  $\frac{dE}{dT} = -0,000402$ . Pakeitus šitais skaičiais atitinkamus dydžius lygtyje (14) gauname šios celės ionizacijos šilimą.

$$- \Delta H = \nu F \left( E - T \frac{dE}{dT} \right) = 2 \cdot 96500 \cdot 0,2394 [1,015 - 273 (-0,000402)] = 51989.$$

Kadangi  $\Delta H$  yra reakcijos šilima, paimta su neigiamu ženklu, tai šiuo atveju  $\Delta H = -51989$  kalorijų. Vadinas, šitos celės reakcija atpalaiduoja šilimą. Kadangi mes ir toliau traktuosime nuolatinio spaudimo reakcijas, tai mes vartosime tiesiog  $\frac{d(-\Delta F)}{dT}$  vieton  $\left[ \frac{\partial (-\Delta F)}{\partial T} \right]_p$  ir  $\frac{dE}{dT}$  vieton  $\left[ \frac{\partial E}{\partial T} \right]_p$ . Be to, apskaičiavimams mes imsime  $F = 96500$ , kuris dydis nustatytas kiekybiniu elektrolizu.

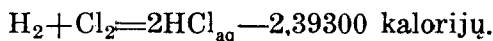
Si lentelė duoda kai kurių galvaninių celių elektrovaromąją jėgą, tos jėgos temperatūrinį koeficientą ir  $\Delta H$  apskaičytą taip, kaip čia parodyta, ir nustatytą kalorimetriniais.

I l e n t e l ė

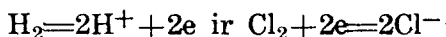
| Celės reakcija                                                                                                                  | E       | $\frac{dE}{dT}$ | $(-\Delta H)$<br>iš<br>E.M.F. | $(-\Delta H)$<br>kolori-<br>metrin. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2(0,555 \text{ M}) + 2\text{Ag}(0^\circ \text{C})$                                      | 1,015   | - 0,000402      | 51989                         | 52046                               |
| $\text{Pb} + 2\text{AgI} = \text{PbI}_2 + 2\text{Ag}(25^\circ \text{C})$                                                        | 0,21069 | - 0,000138      | 11610                         | 11650                               |
| $\text{Cd} + 2\text{AgCl} + 2,5 \text{H}_2\text{O} = \text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ag}(25^\circ \text{C})$ | 0,67531 | - 0,00065       | 40030                         | 39530                               |
| $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 + 2,5 \text{H}_2\text{O} = \text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + \text{Pb}(25^\circ \text{C})$ | 0,18801 | - 0,00048       | 15250                         | 14650                               |

Visoms lentelėje parodytoms reakcijoms skirtumai tarp galvanometrinių ir kalorimetrinių nustatytų šilimų yra nedideli, svyruoja tarp 0,1% ir 4%. Savaimi suprantama, kad darant tokius apskaitymus temperatūrinis elektrovaromosios jėgos koeficientas privalo būti nustatytas kiek tik galima tiksliau, nes 0,01 milivolto klaida sudarys apie 130 kalorijų apskaitytos reakcijos šilimos skirtumą.

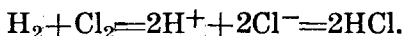
Antra vertus, žinodami jonizacijos šilimą ir celės elektrovaromąją jėgą ta pačią (14) lygtimi galime pasinaudoti elektrovaromosios jėgos temperatūriniam koeficientui surasti. Imame reakciją



Vadinasi, šita reakcija atpalaiduoja tiek šilimos, kitaip sakant  $\Delta H = -78600$ . Šią reakciją mes galime varyti galvaninėje celėje, paėmus sakysime tokį HCl tirpalą, kad  $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 1$ , įkišus į tą tirpalą platinuotos platinos elektrodus ir apsupus vieną iš tų elektrodų  $\text{H}_2$  atmosfera spaudimo 1 atm., o antrą elektrodą  $\text{Cl}_2$  atmosfera tokio pat spaudimo. Šitoje celėje mes turėsime tokias ionines reakcijas:



arba sutraukus tas abidvi reakcijas į vieną:



Šitos celės elektrovaromoji jėga temperatūra  $25^\circ$  yra 1,3594.

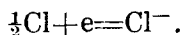
Ieškome šitai celei  $\frac{dE}{dT}$  pagal lygtį (14)  $-\Delta H = vF \left( E - T \frac{dE}{dT} \right)$ .

Iš tos lygties seka:

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta H}{vF} &= E - T \frac{dE}{dT} \text{ arba } -\frac{\Delta H}{vF} - E = -T \frac{dE}{dT} \text{ arba } \frac{dE}{dT} = \\ &= \frac{\Delta H}{vFT} + \frac{E}{T} = -\frac{78600 \cdot 4,19}{2 \cdot 96500 \cdot 298} + \frac{1,3594}{298} = -0,00573 + 0,00456 = \\ &= -0,00117 \text{ voltų/gradusų.} \end{aligned}$$

Taigi toks bus vandenilio-chloro galvaninės celės elektrovaromosios jėgos temperatūrinis koeficientas, jeigu HCl tirpalas bus toks, kuriame H ir Cl ionų koncentracija yra normalinė.

Savaimi suprantama, kad Gibbso-Helmholtzo lygtį (14) galima taikinti netik visam celės elektrochemiškam procesui, bet ir atskirų elektrodų procesams. Bet dalykas tas, kad absoliutinių atskirų elektrodų potencialų mes nežinome. Tad mums belieka tik atskiros elektros chemišką procesą šiluminį efektą nustatyti relatyviai iš atžvilgio į kokį nors standartinį elektrodą. Tokiu standartiniu elektrodu mes galime pasirinkti arba H elektrodą arba kalomelio elektrodą. Pasirinkę H elektrodą mes priskiriame jam potencialą 0, jeigu tas elektrodas normalinis, pasirėmę tuo faktu, kad H ionizacijos šiluma yra mažas dydis. Taigi mes tokio H elektros ir ionizacijos šilumą ir jo potencialo temperatūrinį koeficientą laikome 0. Tad HCl celėje Cl ionizacijos šiluma reikia laikyti —39300 kalorijų, skaitant  $\frac{1}{2}$  Cl<sub>2</sub>, kitaip sakant tai bus šiluma reakcijos:



Ir apskaitytas šitos celės temperatūrinis koeficientas — 0,00117 bus normalinio chloro potencialo temperatūrinis koeficientas. Savaimi aišku, kad šitie skaičiai yra relatyvūs, nes tikrenybėje normalinis H potencialas ne 0 ir jo temperatūrinis koeficientas irgi ne 0.

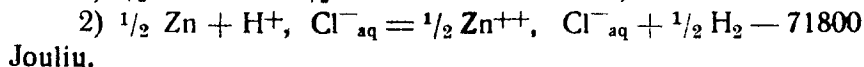
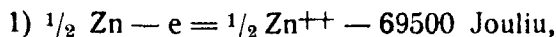
Cheminės pusiausviros moksle parodyta, kaip iš vandens susidarymo šilumos ir iš neutralizacijos šilumos galima surasti H ir deguonio ionizacijos šilumas (žiūr. V. Čepinskis, Pusiausviros mokslas, puslap. 62—63). Priėmus vėl H inizacijos šilumą už 0, gausime deguonio ionizacijos šilumą, kada susidaro hidroksilo ionas. Turint Cl ir deguonio ionizacijos šilumas, nesunku bus nustatyti ir kitiems elementams ionizacijos šilumas ir tokiu būdu galima bus apskaityti visokių elektrodų potencialų temperatūrinius koeficientus, jeigu tik bus žinomi tie potencialai. Pavyzdžiui, jeigu mes žinome ZnCl<sub>2</sub> susidarymo šilumą ir Cl ionizacijos šilumą, tai mes surasime Zn ionizacijos šilumą. Zn potencialas tam tikros koncentracijos ZnCl<sub>2</sub> tirpale surandamas matavimu. Tad galima apskaityti Zn ionizacijos potencialo temperatūrinis koeficientas. Pavyzdžiui, Zn potencialas moliniame ZnCl<sub>2</sub> tirpale temperatūra 25° yra —0,497 voltų, o Zn ionizacijos šiluma, surasta čia nurodytu būdu, yra — 32120 kalorijų. Tad iš lygties (14) išeina:



$$\begin{aligned}\frac{dE}{dT} &= \frac{\Delta H}{vFT} + \frac{E}{T} = + \frac{32120 \cdot 4,19}{2 \cdot 96500 \cdot 298} - \frac{0,497}{298} = \\ &= + \frac{0,697}{298} - \frac{0,497}{298} = + 0,00067.\end{aligned}$$

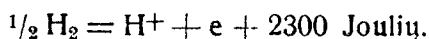
Tokiu būdu galima apskaityti visokių elektrodų potencialams temperatūrinius koeficientus ir sulyginti juos su išmatuotais. Galima taip pat tą ar kitą elektrodą sukombinuoti su kalomelio elektrodu. Pavyzdžiui, galima sukombinuoti H normalinį elektrodą su kalomelio elektrodu ir išmatavus tokios kombinacijos elektrovaromąją jėgą įvairiomis temperatūromis nustatyti šitos celės temperatūrinį koeficientą. Priėmus vėl H ionizacijos šilimą už 0 ir potencialą už 0 mes surasime kalomelio elektrodo ionizacijos šilimą ir to elektrodo potencialo temperatūrinį koeficientą. Kombinuodami toliau šitą kalomelio elektrodą su Cu, Ag arba Zn elektrodais, surasime ionizacijos šilimas ir temperatūrinius koeficientus šitiems elektrodams.

Pabrėšime čia vienok, kad tikrenybėje H ionizacijos šilima standartiniame tirpale, kuriame  $[H^+] = 1$ , nėra 0 ir todėl nėra pagrindo manyti, kad vandenilio ionizacijos temperatūrinis koeficientas yra 0. Mes galime spręsti apie vandenilio ionizacijos šilimą iš šių reakcijų:



Pirma reakcija liečia Zn ionizacijos šilimą, o antroji liečia Zn tirpimo šilimą pakankamai praskiestoje HCl rūkštyje.

Atėmus iš (1) lygties antrąją lygtį ir padarius galimus sutraukimus, gauname:



Vadinasi, H ionizacijos šilima yra 2300 Joulių = 552 kalorijų. Tiesa, ji nedidelė, bet ne 0.

Kadangi absoliutinis H potencialas yra 0,277, tai einant lygtimi (14) temperatūrinis normalinio vandenilio ionizacijos potencialo koeficientas yra:

$$\begin{aligned}\frac{dE}{dT} &= \frac{\Delta H}{96500 \cdot 298} + \frac{0,277}{298} = - \frac{2300}{96500 \cdot 298} + \frac{0,277}{298} = \\ &= + \frac{0,2532}{298} = + 0,00085.\end{aligned}$$

Taigi aišku, kad turint reikalo ne su relatyviais ionizacijos potencialais, o su absoliutiniais, negalima laikyti 0 vandenilio ionizacijos potencialo temperatūrinį koeficientą.

Be to, sulyginant Zn tirpimo šilimą su Zn ionizacijos šilima, matyti, kad tų dviejų šilimų skirtumas yra lygus vandenilio ionizacijos šilimai. Todėl apytikriai metalo ionizacijos šilima yra lygi jo tirpimo šilimai pakankamai praskiestoje rūkštyje, kada galima laikyti, kad ta rūkštis yra visiškai disociuota.

Sekanti lentelė duoda išmtuotus Elliso elektrovaromosios jėgos temperatūrinius koeficientus celei  $\text{PtH}_2 \mid \text{HCl} \mid \text{HgClHg}$  temperatūros ribose 18—35°.

|  |   |
|--|---|
|  | M |
|--|---|

## II L e n t e l ė.

HCl koncentracija

|          |          |
|----------|----------|
| 0,1004 M | +0,00015 |
| 0,3376 M | —0,00003 |
| 0,7714 M | —0,00014 |
| 4,484 M  | —0,00037 |

Priėmus H potencialo temperatūrinį koeficientą už 0, duoti čia skaičiai būtų kalomelio elektrodo temperatūriniai koeficientai įvairioms HCl koncentracijoms. Taigi šita lentelė visų pirma rodo, kad potencialo temperatūrinis koeficientas pareina nuo koncentracijos. Kalomelio elektrodo temperatūrinis koeficientas iš pradžios čia teigiamas, paskum didėjant koncentracijai darosi neigiamas ir tas neigiamas skaičius didėja su koncentracija. Bet potencialo temperatūrinis koeficientas pareina ir nuo temperatūros, pavyzdžiui, kalomelio elektrododo temperatūrinis koeficientas dėl HCl koncentracijos 0,1004 tarp 18 ir 25° yra +0,00017, o tarp 25—35° yra +0,00013, taip, kad vidutinis temperatūrinis koeficientas tarp 18 ir 35° yra +0,00015. Vadinas, netikslu imti šiek tiek didesniai temperatūros intervalui vidutinį temperatūrinį koeficientą. Visuomet patartina atidėti abscisėmis temperatūrą, o ordinatėmis atitinkančias tas temperatūras elektrovaromąsias jėgas ir kiekvienai temperatūrai surasti grafiškai temperatūrinį koeficientą, ištiesiant liečiamąją liniją atitinkamam kreivės taške ir surandant kampo tangentę, kuri ta liečiamoji linija sudaro su abscise.

Šitoje celėje vyksta toki reakcija:  $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{Hg}^+ \rightarrow \text{H}^+ +$

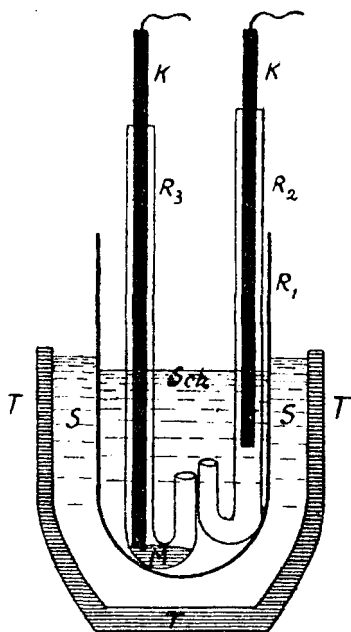
+ Hg — 8291 kalorijų. Vadinas, šita reakcija atpalaiduoja 8291 kalorijų šilimos. Priėmus vandenilio potencialą už 0, tai būtų reakcijos šilima šios ioninės reakcijos:  $\text{HgCl} + e \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Hg}$ . Dalykas tas, kad šitoje celėje mes turime ant Pt elektrodo ionizaciją:  $\frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{H}^+ + e$  ir tos ionizacijos šilimą priimame už 0. Taigi pasilieka tik šilima ioninės reakcijos ant kalomelio elektrodo. Paimsime tokį atsitikimą, kada H ir Cl ionų koncentracijos lygios vienetui. Tad mes turėsime standartinį H potencialą, kurį mes laikome 0 ir tokį kalomelio elektrodą, kuris yra kontakte su normaline Cl ionų koncentracija. Mes jau anksčiau 5 § apskaitėme tokio kalomelio elektrodo potencialą ir radome +0,27 voltų. Taigi pasirėmę lygtimi (14) mes dabar galime apskaityti tokio kalomelio elektrodo temperatūrinį koeficientą, būtent:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dT} &= \frac{\Delta H}{FT} + \frac{E}{T} = -\frac{8291}{23064 \cdot 298} + \frac{0,27}{298} = -\frac{0,360 + 0,270}{298} = \\ &= -0,0003 \frac{\text{voltų}}{\text{gradusų}}. \end{aligned}$$

I ir II lentelėse pažymėti temperatūriniai koeficientai nereiškia jokių paprastų santykių. Bet jeigu padaryti apžvalgą įvairių ioninių reakcijų temperatūrinių koeficientų platesnėse temperatūros ir koncentracijos ribose, tai pasireiškia neabejotinas taisyklumas, į kurį mano buvo atkreipta dėmesio dar anksčiau kaip prieš 30 metų. 1897—98 metais aš matavau poliarizacijos elektrovaromąją jėgą elektrolizuojant aukštomis temperatūromis sutirpdytas sunkesniųjų metalų halogenines druskas. Šitų matavimų vaisiai paskelbti Zeitschr. für Anorg. Chemie, Band XIX, 1899, pusl. 208—282. Poliarizacijos celė buvo U-formos vamzdis iš stiklo, kuris pasilieka kietas iki 800°. Elektrodai buvo iš anglies vartojamos Volto lankams. Katodas siekė vamzdžio dugną, o anodo galas buvo tik įkištas į skystą druską. Taigi vamzdžio dugne darėsi metalo karalėlis kontakte su anglimi, o ant anodo atsipalaidavo haloidas. Kadangi elektrovaromoji jėga tokios celės buvo matuojama gan plačiose temperatūros ribose, tai pasirodė, kad tose temperatūros ribose elektrovaromosios jėgos temperatūrinis koeficientas beveik pastovus. Bet mano celėje pasireiškė smarki depoliarizacija to-

dēl, kad haloidas iš anodo difuzijos keliu patekdavo į katodo sritį ir depoliarizuodavo metalo potencialą. Antra vertus, temperatūromis, sakysime, 600—700° tokių metalų, kaip Zn ir Pb garų spaudimas jau toks žymus, kad metalų garai pavidale rūkų skleidėsi iš katodo srities į anodo sritį, depoliarizuodami anodą. Todėl mano matavimuose pasireiškia žymi poliarizacijos elektrovaromosios jėgos depresija ir temperatūriniai koeficientai išėjo, be abejo, per dideli.

Vėliau Oskaras Weberis pakartojo kai kuriuos mano matavimus, modifikavęs poliarizacijos celę taip, kad eliminuoti kiek galima labiau susisiekimą difuzijos keliu katodinių ir anodinių elektrolizės produktų. Weberis elektrolizui vartojo ne stiklo U-vamzdį, bet platoką cilindrinį porceliano vamzdį SS, kaip rodo 53 pieš. Su porceliano cele galima buvo pasiekti temperatūras iki 1200°C — žymiai aukštesnes kaip su stiklu. Susisiekimas tarp katodinio ir anodinio elektrolizo produktų buvo apsunkintas tuom, kad anglies elektrodai KK buvo įkišti į siauresnius porceliano vamzdžius, užlenktus apačioje kaip pypkės. Katodas siekė iki užlenkto vamzdžio dugno ir buvo kontakte su metalo karalėliu M, o anodo apatinis galas buvo keliais centimetrais aukščiau dugno. Porceliano vamzdis SS, kuriame buvo tirpinama druska, buvo įdėtas į tynę iš grafito miltelių šamoto tiglyje TT. Tasai tiglis buvo kaitinamas Fletscherio krosnyje. Žodžiu Weberis galėjo dirbti žymiai aukštesnėmis temperatūromis ir jo matavimai tikslesni todėl, kad depoliarizacijos efektai buvo smarkiai redukuoti. Weberio darbas atspausdintas irgi Zeitschr. für Anorg. Chem., Band XXI, 1899, Seite 305—306.



53 pieš.

III lentelė duoda iš mano ir Weberio darbų ištrauką, būtent greta mano ir Weberio nustatytus temperatūrinius koeficientus, nurodant elektrolitus ir temperatūros ribas:

III L e n t e l ė.

|                   | V. Cepinskis         | O. Weber             |
|-------------------|----------------------|----------------------|
| ZnCl <sub>2</sub> | —0,000734 (428—608°) | — — —                |
| PbCl <sub>2</sub> | —0,000716 (416—706°) | —0,000584 (506—890°) |
| ZnBr <sub>2</sub> | —0,00071 (390—460°)  | — — —                |
| CdCl <sub>2</sub> | — — — —              | —0,00058 (590—778°)  |
| PbBr <sub>2</sub> | —0,00054 (340—460)   | —0,00050 (490—800°)  |
| CdBr <sub>2</sub> | — — — —              | —0,00049 (620—720°)  |
| PbI <sub>2</sub>  | —0,00065 (400—700°)  | — — —                |
| AgCl              | —0,00028 (480—680°)  | —0,00027 (650—817°)  |
| AgBr              | —0,00044 (440—620°)  | —0,00050 (702—1154°) |
| AgI               | —0,00033 (440—700°)  | — — —                |

Taigi ši lentelė rodo, kad to paties valentingumo druskos pasižymi beveik tuo pačiu temperatūriniu koeficientu ir kad vienavalenčių druskų temperatūrinis koeficientas yra beveik du syki mažesnis kaip divalenčių (žiūr. AgCl ir PbCl<sub>2</sub> arba AgI ir PbI<sub>2</sub>). Visi lentelėje duoti temperatūriniai koeficientai yra neigiami. Tai yra temperatūriniai koeficientai elektrovaromosios jėgos reakcijų:  $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2$  arba  $\text{Ag} + \text{Cl} \rightarrow \text{AgCl}$ . Vadinasi, elektrolizuojant aukštomis temperatūromis halogenines druskas poliarizacijos elektrovaromoji jėga, kylant temperatūrai, krinta.

Pastaraisiais laikais mūsų Universiteto fizinės chemijos laboratorijoje p. Slavinskas matavo tokių pat celių elektrovaromąją jėgą tikrai paprastomis temperatūromis, vadinasi turint druskų tirpalus, ir tam tikrose koncentracijos ribose gavo beveik tokius pat skaičius temperatūriniam koeficientui, kaip ir aukštomis temperatūromis. Pavyzdžiui celei  $\text{PtCl}_2 | \text{ZnCl}_2 | \text{Zn}$  nuo koncentracijos 10 N iki koncentracijos 1 N Slavinskas gavo temperatūrinį koeficientą —0,00078. Šitos celės reakcija:  $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2$  arba  $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2\text{Cl}^-$  (ioninė reakcija). Tokių matavimų yra atlikta ir anksčiau ir todėl galima duoti ir daugiau pavyzdžių, iš kurių matyti, kad dažnai tirpaluose ir paprastomis temperatūromis temperatūriniai elektro-

varomosios jėgos koeficientai tam tikrose koncentracijos ribose pasirodo beveik tokie pat, kaip toms pačioms kombinacijoms elektrizuojant aukštomis temperatūromis sutirpdytas druskas.

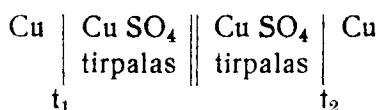
Ir atskirų galvaninės celės elektrodų potencialų temperatūriniai koeficientai reiškia šitą paprastą santykį. Dydį  $\frac{dE}{dT}$  atskiriems elektrodams galima nustatyti įvairiais būdais. Galima, pavyzdžiui, sudaryti galvaninę celę paėmus elektrodais du skirtingus metalus, įkišus juos į du atitinkamų elektrolitų tirpalus ir sudarius tarp tų tirpalų kontaktą su pagalba atitinkamo neutralaus elektrolito. Sudarytos tokiu būdu galvaninės celės elektrovaros jėga matuojama įvairiomis temperatūromis ir gaunama tokios celės dydis  $\frac{dE}{dT}$ . Bet tasai dydis yra atskirų celės elektrodų temperatūrinių koeficientų suma. Todėl žinant šitą dydį vienam iš elektrodų, surandama antro elektrodo temperatūrinis koeficientas. Bet čia sunkumą sudaro kontakto potencialas tarp dviejų elektrolitų, kuris turi savo temperatūrinį koeficientą. Be to, šiandien nėra tikrų priemonių šitą kontakto potencialą eliminuoti ir šitam potencialui apskaityti vartojamos įvairios formulės tiksliai galioja tik praskiestiems tirpalams. Taigi nėra kalbos apie pakankamą tikslumą skaičių  $\frac{dE}{dT}$ , gautų šituo metodu.

Imant iš galvaninės celės srovę arba leidžiant ją per galvaninę celę, elektrodų ir elektrolitų kontakto vietoje pasireiškia temperatūros pakilimas arba temperatūros puolimas. Tai yra Peltjero efektas. Taigi galima tiesioginiai išmatuoti šitas temperatūros variacijas ir tokiu būdu surasti slaptą elektrodinio proceso šilumą  $L$  (absorbuotą arba atpalaiduotą) ir apskaityti elektrodinio proceso  $\frac{dE}{dT}$  pagal lygtį  $L = \nu F \frac{dE}{dT}$  (čia  $\nu$  reiškia elektrodo metalo arba jo ionų valentingumą,  $F=96500$  kulonų). Šituo metodu pirmutinis matavo atskirų elektrodų temperatūrinius koeficientus prancūzų fizikas Bouty, vartodamas elektrodais du jautrius termometrus, kurių rezervuarai elektrolitiniu būdu buvo apkloti metalo sluoksniu (sakysime vieno termometro rezervuaras buvo apklotas cinko sluoksniu, o antrojo vario sluoksniu ir pan.). Vadinasi Bouty tiesioginiai matavo tempe-

ratūros variacijas elektrodų ir elektrolito kontakto vietoje, imant srovę iš galvaninės celės arba leidžiant srovę per galvaninę celę. Šitie matavimai buvo atlikti 1879—81 metais.\*)

Pastaraisiais laikais matavo Peltjero efektą Bouty metodu Rygos Universiteto fiziko — chemikas Bružs, prašalinęs kiek galima to metodo netikslumus. Bružs vartojo metalų plokšteles kaip elektrodus, bet tokių elektrodų temperatūros pakilimą arba puolimą matavo jo paties sukonstruoto termoelemento pagalba, kuris buvo glaudžiamame kontakte su elektrodais.\*\*)

Dar yra trečias metodas atskiro elektrodo dydžiui  $\frac{dE}{dT}$  išmatuoti. Imama du stiklo cilindriai. Abudu jie užpilami tuo pačiu elektrolitu, sakysime  $ZnSO_4$  tam tikros koncentracijos tirpalu ir į abudu tuos tirpalus įkišami cinko elektrodai plokštelių arba stiebų pavidalo (cinkas turi būti chemiškai grynas; už vis geriau pavartoti elektrodų platinos plokštelę, apklotą elektrolitiniu cinku). Abudu cilindriai sujungiami sifoniniu stiklo vamzdžiu. Paskum vienas iš tų cilindrų įleidžiamas į termosatą aukštesnės temperatūros  $t_1$ , o antras į termosatą žemesnės temperatūros  $t_2$  ir matuojamas to paties elektrodo potencialų skirtumas. Žodžiu, mes čia turime celę



sudarytą iš tų pačių elektrodų ir tų pačių tirpalų, ir potencialų skirtumas pasireiškia tik todėl, kad abidvi celės pusės nėra tos pačios temperatūros. Vadinasi, padalinus išmatuotą potencialų skirtumą (išmatuotą elektrovaros jėgą) į temperatūrų skirtumą, gaunama elektrodo temperatūrinis koeficientas  $\frac{dE}{dT}$ .

Šitas metodas tikslesnis kaip Bouty metodas, bet ir čia tenka skaitytis su Sorreto efektu, t. y. su koncentracijos pasikeitimais dėl susidarančio temperatūros gradiento ir su kontakto potencialu, kad ir labai mažų dviejų tos pačios rūšies ir tos pačios koncentracijos, bet skirtingos temperatūros elektrolitų tirpalų

\*) Bouty, Journ. de Physique, 8, 289—341, 1879; 9, 306, 1880; 10, 240, 1881.

\*\*) B. Bružs, Zeitschr. Physik. Chemie, 146, 360, 1930.

kontakto vietoje. Aplamai čia tenka skaitytis su termo jėgomis, kurios pasireiškia tarp nevienodos temperatūros elektrolito sluoksnių. Bet visus paminėtus čia efektus galima ignoruoti, jeigu vartoti pakankamai praskiestus elektrolitų tirpalus, saky-sime ne stipresnius kaip 0,01 M.

Paminėsime dar, kad Bouty metodu ir trečiuoju metodu matavo dar dydžius  $\frac{dE}{dT}$  atskiriems elektrodams 1885—1889 metais Chruščiovas ir Sitnikovas,\*) Gockelis\*\*) ir Jahnas. Kauno Universiteto fizinės chemijos laboratorijoje, ruošdami diplominius darbus panašius matavimus trečiuoju metodu atliko 1928 metais ir 1931 metais vyresnysis laborantas S. Slavinskas ir studentas A. Gaidys. Galop 1931 metais Brünno vokiškos politechnikos laboratorijoje p. R. Burian\*\*\*) trečiuoju metodu matavo dydžius  $\frac{dE}{dT}$  vario ir sidabro elektrodams įvairiomis tų metalų druskų tirpalų koncentracijomis. P. Burianas žymiai patobulino šitą trečiąją metodą ir todėl jo aparatūra ir jo matavimai pasižymi dideliu tikslumu. Burianas įrodė, kad tirpalams koncentracijų 0,01 M tikrai galima ignoruoti anksčiau paminėtą Sorreto efektą ir termo jėgas tarp nevienodos temperatūros elektrolito sluoksnių. Todėl Burianas iš vario ir sidabro temperatūrinių koeficientų, išmatuotų tų metalų druskų tirpalams 0,01 M koncentracijos apskaitė tų dviejų metalų normalių potencialų temperatūrinius koeficientus pagal formulę

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{vF} \ln a C,$$

kuri gaunama diferencijuojant Nernsto formulę elektriškam potencialui

$$E = E_0 + \frac{RT}{vF} \ln a C.$$

Čia E reiškia išmatuotą potencialą elektrolito koncentracijos C, o  $E_0$  normalinį potencialą.  $\frac{dE}{dT}$  ir  $\frac{dE_0}{dT}$  reiškia išmatuoto

\*) Chroustschoff et Sitnekoff, C. R. 108, 937, 1889.

\*\*) Gockel, Wied. Annal. 24, 634, 1885.

\*\*\*) R. Burian, Zeitschr. f. Elektroch. B. 37, Nr. 5, 238, 1931.



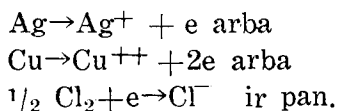
ir normalinio potencialo temperatūrinius koeficientus.  $\alpha$  reiškia termodinaminį metalo jonų aktingumo koeficientą.

Diferencijuojant Nernsto lygtį elektriškam potencialui gaunama:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{vF} \ln \alpha C + \frac{RT}{vF} \frac{d \ln \alpha}{dT} + \frac{RT}{vF} \frac{d \ln C}{dT}.$$

Paskutinis šitos lygties narys turi reikšmės, kada susidaro Sorreto efektas arba kada metalas duoda įvairaus valentingumo ionus. Priešpaskutinis narys negali būti ignoruojamas tirpalams stipresniems už 0,01 M.

Atskirų elektrodų procesai yra paprasčiausios ionizacijos reakcijos, išreiškiamos lygtimis:



Šitose lygtyse  $e$  reiškia elektrono gr. atomą, nes paprasčiausis ionizacijos procesas yra vieno, dviejų arba trijų elektronų atsipalaidavimas nuo neutralaus atomo arba prisijungimas prie neutralaus atomo. Taigi atskirų elektrodų temperatūriniai koeficientai yra ionizacijos potencialų temperatūriniai koeficientai arba paprasčiausių ionizacijos reakcijų temperatūriniai koeficientai.

IV-je lentelėje sutraukti kai kurių ionizacijos potencialų temperatūriniai koeficientai  $\frac{dE}{dT}$ . Šitos lentelės pirmoje skiltyje paduotos ioninės reakcijos, antroje skiltyje įvairių autorių ir įvairiais laikais išmatuoti tų ioninių reakcijų dydžiai  $\frac{dE}{dT}$ , trečioje, ketvirtoje ir penktoje skiltyse tie patys dydžiai  $\frac{dE}{dT}$  apskaityti pagal Gibbso-Helmholtzo lygtį, iš absoliutinių elementų ir jų jonų entropijų ir iš reliatyvių jonų entropių, priėmus  $S_H^+ = 0$ . Matavimai visur atlikti su atitinkamų druskų koncentracijomis nuo 1 M iki 0,1 M ir temperatūromis nuo 18 iki 60°C., o apskaitymai padaryti atitinkamų jonų normalinėmis (molinėmis) koncentracijomis ir temperatūra 25°C.

IV lentelė.

| Eil.<br>Nr. | Ioninė reakcija                         | dE/dT išmatuotas                                                                                                                                                                                                         | dE/dT apskaitytas                 |                              |                                     |
|-------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
|             |                                         |                                                                                                                                                                                                                          | pagal Gibbso-<br>Helmholtzo lygtį | iš absoliutinių<br>entropijų | iš entropijų<br>priėmus $S_H + = 0$ |
| 1           | $\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + e$   | $\left\{ \begin{array}{l} + 0,00087 \text{ Kolthoff} \\ + 0,00053 \text{ Tekelenburg} \\ + 0,00057 \text{ Smale} \\ + 0,00057 \text{ Slavinskas} \\ + 0,00060 \text{ Gaidys} \end{array} \right\}$<br>Vidut. $+ 0,00064$ | $+ 0,00085$                       | $+ 0,00065$                  | —                                   |
| 2           | $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + e$ | $- 0,00060 \text{ Slavinskas}$                                                                                                                                                                                           | $- 0,0003$                        | $- 0,00049$                  | $- 0,00065$                         |
| 3           | $HgCl + e \rightarrow Cl^- + Hg$        | —                                                                                                                                                                                                                        | $- 0,0003$                        | $- 0,00042$                  | $- 0,00026$                         |
| 4           | $Na \rightarrow Na^+ + e$               | $- 0,0003 \text{ Gaidys}$                                                                                                                                                                                                | $+ 0,000065$                      | $- 0,00012$                  | $- 0,00027$                         |
| 5           | $Ag \rightarrow Ag^+ + e$               | $\left\{ \begin{array}{l} - 0,00038 \text{ Slavinskas} \\ - 0,00042 \text{ Burian} \end{array} \right\}$                                                                                                                 | $- 0,00024$                       | $- 0,00026$                  | $- 0,00040$                         |
| 6           | $Cd \rightarrow Cd^{++} + 2e$           | $\left\{ \begin{array}{l} + 0,00050 \text{ Bouty} \\ + 0,00050 \text{ Gockel} \end{array} \right\}$                                                                                                                      | $+ 0,00080$                       | $+ 0,00056$                  | $+ 0,00041$                         |
| 7           | $Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e$           | $\left\{ \begin{array}{l} + 0,00069 \text{ Slavinskas} \\ + 0,00067 \text{ Burian} \end{array} \right\}$                                                                                                                 | $+ 0,00079$                       | $+ 0,00069$                  | $+ 0,00054$                         |
| 8           | $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$           | $\left\{ \begin{array}{l} + 0,00070 \text{ Bouty} \\ + 0,00066 \text{ Slavinskas} \end{array} \right\}$                                                                                                                  | $+ 0,00067$                       | $+ 0,00074$                  | $+ 0,00059$                         |
| 9           | $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$           | —                                                                                                                                                                                                                        | $+ 0,00092$                       | $+ 0,00063$                  | $+ 0,00048$                         |
| 10          | $Sn \rightarrow Sn^{++} + 2e$           | $+ 0,00058 \text{ Gaidys}$                                                                                                                                                                                               | $+ 0,00057$                       | $+ 0,00053$                  | $+ 0,00038$                         |
| 11          | $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$           | $+ 0,00030 \text{ Gaidys}$                                                                                                                                                                                               | $+ 0,00042$                       | $+ 0,00027$                  | $+ 0,00012$                         |
| 12          | $Al \rightarrow Al^{+++} + 3e$          | $+ 0,00090 \text{ Gaidys}$                                                                                                                                                                                               | $+ 0,00104$                       | $+ 0,00098$                  | $+ 0,00083$                         |
| 13          | $Fe \rightarrow Fe^{+++} + 3e$          | —                                                                                                                                                                                                                        | —                                 | $+ 0,00101$                  | $+ 0,00087$                         |

*Pastabos prie IV lentelės.*

1) Apskaitymams  $dE/dT$  pagal Gibbso-Helmholtzo lygtį ionizacijos šilimos visur paimtos iš W. Ostwald, Lehrbuch d. Allgem. Chemie, II, 995.

2) Ketvirtosios ir penktosios skilčių skaičiai gauti pasirėmus absoliutinėmis elementų entropėmis (žiūr. toliau V lentelę) ir ionų entropėmis (žiūr. toliau VI lentelę).

3)  $H_2$  ionizacijos  $dE/dT$  apskaitytas pagal Gibbso-Helmholtzo lygtį, priėmus H ionizacijos šilimą 2300 Joulių, išeina  $+0,00085$ , žymiai didesnis kaip iš absoliutinių entropių apskaitytas. Dėl to tenka pastebėti, kad H elektrodo  $dE/dT$  matavimų vaisiai žymiai skiriasi. Taip, Kolthoffas ir Tekelenburgas\*) randa normaliniam H potencialui  $dE/dT = +0,00087$ ; Jones ir Lewis\*\*) nustato skaičių  $+0,000678$ ; Smale\*\*\*)  $+0,00053$ , Slavinskas  $+0,00057$  ir Gaidys  $+0,00060$ . Vidurkis iš šitų skaičių išeina  $+0,00064$ , vadinasi jau mažai skiriasi nuo  $dE/dT$ , apskaityto iš absoliutinių entropių.

4) Slavinskas ir Gaidys išmatavo kai kurių elektrodų  $dE/dT$  Kauno Universiteto Fizinės chemijos laboratorijoje, ruošdami diplominius darbus. Jų gauti skaičiai įtraukti į IV lentelę todėl, kad sutinka su kitų autorių matavimais ir su apskaitymais.

5) Trečiajai lentelės reakcijai entropės atmainai apskaičiuoti absoliutinė entropė kieto kalomelio paimta  $S_{HgCl} = 23,2$  iš W. F. Giaque and R. Wiebe „The Entropy of Hydrogen Chloride“, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 1, psl. 121, 1928.

6) Na ionizacijai (lentelės ketvirta reakcija) dydis  $dE/dT$  apskaitytas pagal Gibbso-Helmholtzo lygtį, priėmus ionizacijos šilimą 237000 joulių (Ostwald). Gauta priešingo ženklo ir žymiai mažesnis skaičius kaip apskaitant šitą dydį iš absoliutinių entropių. Tenka manyti, kad ionizacijos šilima Na duota

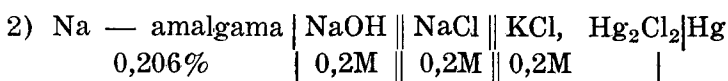
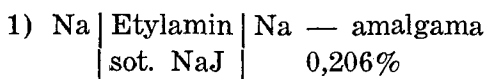
---

\*) J. M. Kolthoff and F. Tekelenburg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 46, 18, (1927).

\*\*) C. M. Jones and Mc. C. Lewis, Journ. Chem. Soc. London, 117, 1120, 1920.

\*\*\*) F. J. Smale, Zeitschr. Physik. Chem. 14, 613, 1894.

Ostwaldo per didelė. Gaidys surado  $dE/dT$  Na matuodamas įvairiomis temperatūromis elektrovaros jėgą celių:



Tuo būdu Gaidys gavo  $dE/dT = -0,0003$ ,  $0,2\text{M}$  NaOH tirpalui. Pagal lygtį  $\frac{dE_0}{dT} = \frac{dE}{dT} - \frac{R}{F} \ln \alpha C - \frac{RT}{F} \frac{d \ln \alpha}{dT}$  apskaitome  $\frac{dE_0}{dT}$  standartiniam  $\text{Na}^+$  tirpalui, imdami  $\alpha = 0,75$  ( $\text{Na}^+$  aktingumo koeficientas  $0,2\text{M}$  NaOH tirpale iš Lewis-Randall, Thermodynamik, pusl. 329). Gauname  $\frac{dE_0}{dT} = -0,0003 - 0,0002 \lg 0,75 \cdot 0,2 = -0,0003 + 0,00016 = -0,00014$ . Šitas skaičius neblogai sudera su  $-0,00012$  gautu iš absoliutinių entropijų. Apskaitant atmetas naris  $\frac{RT}{F} \frac{d \ln \alpha}{dT} = 0,0595 \frac{d \ln \alpha}{dT}$  todėl, kad  $\frac{d \ln \alpha}{dT}$  apskaityti nėra davinių. Kadangi  $dE/dT$  natriui neigiamas dydis, tai ir  $\frac{d \ln \alpha}{dT}$  turi būti neigiamas ir todėl atsižvelgiant į narį  $\frac{RT}{F} \frac{d \ln \alpha}{dT}$  būtų išėjęs mažesnis skaičius už  $-0,00014$ .

7) Dėl IV lentelės penktos reakcijos tenka pasakyti, kad ir Buriano ir Slavinsko matavimai atlikti su  $0,1\text{M}$   $\text{AgNO}_3$  tirpalu. Vidutiniškai išeina  $dE/dT = -0,00040$ . Apskaitome dydį  $\frac{dE_0}{dT}$  standartiniam  $\text{Ag}^+$  tirpalui pagal lygtį:

$$\frac{dE_0}{dT} = \frac{dE}{dT} - \frac{R}{F} \ln \alpha C - \frac{RT}{F} \frac{d \ln \alpha}{dT},$$

priimdami  $0,1\text{M}$  ir  $\text{AgNO}_3$  tirpalui  $\text{Ag}^+$  aktingumo koeficientą  $\alpha = 0,77$  ir  $\frac{d \ln \alpha}{dT} = +0,00085$ . Gauname  $dE_0/dT = -0,00040 - 0,0002 \lg 0,77 - 0,0595 \cdot 0,00085 = -0,00025$ , o iš absoliutinių entropijų išeina  $-0,00026$ . Vadinas matavimų ir apskaitų vaisiai gerai sudera ( $\text{Ag}^+$  aktingumo koeficientas  $0,1\text{M}$  21. Elektrochemija.

$\text{AgNO}_3$  tirpalui paimtas iš Lewis-Randall, Thermodynamik, pusl. 329, o  $\frac{d \ln \alpha}{dT} = +0,00085$  paimtas iš jau cituoto Buriano darbo, Zeitschr. f. Elektroch. Bd. 37. N. 5, pusl. 248, 1931).

8) Dėl 7-tos reakcijos: Slavinskas matavo  $dE/dT$  variui 1M  $\text{CuSO}_4$  tirpalui, o Buriano skaičius galioja standartiniam  $\text{Cu}^{++}$  tirpalui. Įdomus sutapimas.

9) Dėl 8-tos reakcijos: matavimai liečia 1M  $\text{ZnSO}_4$  (Bouty) ir 1M  $\text{ZnCl}_2$  (Slavinskas) tirpalus.

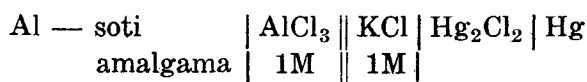
10) Dėl 10-tos reakcijos: Gaidžio matavimai liečia sotų tirpalą ir 0,6M  $\text{SnCl}_2$  parūkštintą  $\text{HCl}$  (0,00057—0,00060).

11) Dėl 11-tos reakcijos: Gaidžio matavimai galioja  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  tirpalams nuo sotumo iki 0,01 M. Išeina tas pats  $dE/dT$  vidutin.  $= +0,00030$ .

12) Dėl 12-tos reakcijos: Gaidžio matavimai liečia  $\text{AlCl}_3$  tirpalus nuo sotumo iki 0,1M  $\text{AlCl}_3$ .

Al ionų entropė (12 lentelės reakcija)  $S_{\text{Al}^{+++}} = -70,9$  paimta iš „Heat Capacity and Entropy of Cesium Alum.“, W. M. Latimer and B. S. Greensfelder, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 8, pusl. 2211, 1928.

Kai dėl Al normalinio potencialo, tai ką tik paminėti autoriai mano, kad tasai potencialas yra lygus 1,69 voltų. Heyrovs-kis randa 1,337 voltai. Apskaitydamas Al  $dE/dT$  pagal Gibso—Helmholtzo lygtį aš pavartoju Al normaliniam potencialui dydį 1,4 voltų. Tokį dydį gavo mano laboratorijoje Daugara-vičiūtė, atlikdama diplominį darbą. Ji išmatavo celės



elektrovaros jėgą ir apskaitė sočios Al amalgamos potencialą. Tokios sočios Al-amalgamos potencialas nesiskiria nuo metalo Al potencialo.

13) Tenka pabrėžti, kad iš absoliutinių elementų ir ionų entropių apskaityti dydžiai  $dE/dT$  (IV lentelės 4 skiltis) geriau sudera su išmatuotais  $dE/dT$ , negu 5 skilties skaičiai, gauti pasirėmus reliatyvėmis ionų entropėmis.

Ir šita lentelė rodo ryšį tarp dydžių  $\frac{dE}{dT}$  ir elektrovalentingumo, būtent vienvalečiams ionams dydis  $\frac{dE}{dT}$  vidutiniškai ir apytikriai išeina 0,0003, divilalečiams 0,0006 ir trivalečiams 0,0009. Keturvalečių ionų susidarymas yra labai retas atsitikimas ir beto nėra ir tokios ionizacijos matavimų. Vadina-si, vienvalečių, divalečių ir trivalečių sistemų temperatūriniai koeficientai santykiauja apytikriai kaip 1:2:3, skaitant ionų 1 gr. ekvivalentui. Išimtį, tarytum, sudaro vienvalečiai vandenilio, chloro ir natrio ionai ir divalečiai švino ionai. Atidedant kol kas šitų išimčių klausimą, tenka konstatuoti, kad ionizacijos reakcijų srityje tirpaluose ir paprastomis temperatūromis dydžiai  $\frac{dE}{dT}$  reiškia tokią pat pareinamybę nuo elektrovalentingumo kaip ir anksčiau cituotuose Čepins-kio ir Weberio matavimuose aukštomis temperatūromis.

I šiuos paprastus santykius mano buvo atkreipta dėmesio 34 metai tam atgal. Darydamas tuomet išvadas iš savo mata-vimų ir sugretindamas tuos matavimus su labai anuomet ne-skaitlingais dydžio  $\frac{dE}{dT}$  matavimais paprastomis temperatūro-mis ir tirpaluose, aš pareiškiau tokią nuomonę (žiūr. mano jau cituoto darbo puslap. 281):

„Ferner folgt aus den hier erörterten Messungen eine regelmässige Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizien-ten bezw. der Entropie und der chemischen und physikalischen Zusammensetzung der Halogenverbindungen der Shwermetalle, was auch dem in Lösungen aufgedeckten Verhalten entspricht“.

Nei Lorenz'as, nei Weber'is nesusidomėjo šituo faktu. Tik vienoj savo darbo vietoje (anksčiau cituotas Weberio dar-bas, pusl. 340—341) Weberis matomai atsižvelgė į šitą fak-tą, nes išmatavęs dydį  $\frac{dE}{dT}$  AgBr poliarizacijai, būtent —0,0005 Veberis sako, kad tasai dydis dėl AgBr išėjo perdidelis ir la-biau atitinka divalentės druskos, kaip pav. PbBr<sub>2</sub> dydį. Rei-kia pasakyti, kad Lorenz'ui ir Weber'iui anais laikais labiau rūpėjo kiti klausimai, surišti su sunkiųjų metalų halogeninių

druskų elektrolizu ir todėl jiedu domėjosi dydžiu  $\frac{dE}{dT}$  tik tiek, kiek tas dydis buvo jiems reikalingas iš poliarizacijos elektrovaros jėgos reakcijos šilimai aukštomis temperatūromis apskaityti, pasirėmus Gibbs'o—Helmholtz'o lygtimi. Bet ir pastaraisiais laikais, kada jau susitaupė daugiau matavimų šitoje srityje nė vienas iš tyrinėtojų iki šiol nerado reikalo paminėti arba pabrėžti konstitucinį dydžio  $\frac{dE}{dT}$  pobūdį, o vienok IV lentelė aiškiai rodo dydžio  $\frac{dE}{dT}$  pareinamybę nuo sistemos elektrovalentingumo.

Anais laikais medžiagos elektriška teorija buvo ką tik užgimusi, o apie III-jį termodinamikos principą ir absoliutinę entropę nieko nebuvo girdėti. Todėl ir aš, negalėdamas tinkamai interpretuoti dydžio  $\frac{dE}{dT}$  pareinamybę nuo elektrovalentingumo, šituo klausimu daugiau ir nebeužsiėmiau.

Kaip jau anksčiau pasakyta, dydžiai  $\frac{dE}{dT}$  galima apskaityti pagal Gibbs'o—Helmholtz'o lygtį (lygtis 8), jeigu išmatuota ioninės reakcijos elektrovaros jėga ir kalorimetru nustatyta tos reakcijos šilima. IV-tos lentelės trečioje skiltyje paduoti taip apskaityti dydžiai.

Tos pačios lentelės ketvirtoje skiltyje dydžiai  $\frac{dE}{dT}$  apskaityti iš absoliutinių entropių elemento, ionų ir elektrono.

Nernstas ir jo bendradarbiai, matuodami dydį  $\frac{dE}{dT}$  įvairioms galvaninėms celėms, sudarytoms iš kondensuotų sistemų (vadinasi tokioms celėms, kurių reakcijose nedalyvauja dujos), pastebėjo, kad tasai dydis puolant temperatūrai mažėja ir dažnai pasiekia vertę 0. Bet tai reiškia, kad tada ir dydis  $\frac{d(\Delta F)}{dT}$  irgi pasiekia vertę 0 ir tokiais atsitikimais galvaninėms celėms galioja Berthelot'o—Thomsen'o taisyklė (kitai sakant, tokiais atsitikimais elektriška energija, gauta iš celės, yra lygi tos celės reakcijos šilimai). Taigi Nernstas norėdamas

įrodyti, kad Berthelot—Thomsen'o taisyklė galioja kondensuotoms sistemoms bent žemesnėmis temperatūromis, užsiėmė su savo bendradarbiais metalų ir kai kurių jų druskų šilimos talpumo matavimais žemomis temperatūromis ir įsitikino, kad dar toli nepasiekus absoliutinio nulio temperatūros kai kurių kietų kristališkų kūnų lyginamoji šilima virsta nuliu. Bet tada  $\frac{dU}{dT} = C'_p - C''_p = 0$ . Čia  $C'_p$  reiškia reaguojančių medžiagų šilimos talpumą, o  $C''_p$  reakcijos produktų šilimos talpumą. Žodžiais, sistemos vidaus energijos  $U$  temperatūrinis koeficientas darosi lygus nuliui. Pasirėmęs paminėtais čia matavimais Nernstas priėjo išvados, kad visokioms kondensuotoms sistemoms galioja lygtis

$$\lim \left[ \frac{d(\Delta E)}{dT} \right] = \lim \left[ \frac{d(\Delta H)}{dT} \right] = 0.$$

Žodžiais, ir laisvos ir vidaus energijos arba šilimos tūrinio temperatūrinis koeficientas krįstant temperatūrai artinasi prie nulio ir dažnai pasiekia vertę 0 dar toli nuo absoliutinio nulio temperatūros. Šita išvada, paskelbta 1906 metais, žinoma kaip Nernsto šilimos teorema.

Bet jeigu kieto kristališko kūno lyginamoji šilima virsta nuliu pasiekus absoliutinio nulio temperatūrą, tai ir to kūno entropė virsta 0 tomis pat sąlygomis, nes  $dS = \frac{dQ}{T} = C_p \cdot \frac{dT}{T}$  ir

$$\int dS = S = \int C_p \cdot \frac{dT}{T}.$$

Antra vertus jeigu kurios nors medžiagos vienos kristališkos formos absoliutinio 0 temperatūra  $S=0$ , tai tas pats galioja ir kitai tos medžiagos kristališkai formai, nes perėjimui vienos formos į antrą bet kuria temperatūra galioja Gibbs'o —Helmholtz'o lygtis

$$\Delta F_0 = \Delta H_0 + T \frac{d(\Delta F)}{dT} = \Delta H_0 - T \Delta S.$$

Bet einant Nernsto šilimos teorema absoliutinio nulio tempera-



tūra  $\frac{d(\Delta F)}{dT}=0$  todėl ir  $-\Delta S=0$ . Vadinasi, absoliutinio 0 temperatūra nėra jokios entropės atmainos, pereinant iš vienos kristališkos formos į kitą ir todėl jeigu vienos kristališkos formos absoliutinio 0 temperatūra entropė  $S=0$ , tai ir kitos formos  $S=0$ . Šituo keliu prieita prie išvados, kad entropė visų tikrai kietų kūnų, t. y. kristališkų kūnų absoliutinio 0 temperatūra yra 0. Tai yra Nernsto šilimos teorema Plancko redakcijoje. Taip išreikšta Nernsto šilimos teorema žinoma kaip III termodinamikos principas. Iš viso to išeina, kad kietų kristališkų kūnų absoliutinė entropė yra teigiamas dydis, kuris gali būti nustatytas pasirinkus lyginamosios šilimos matavimais įvairiomis temperatūromis. Taigi funkcijai  $S$  galima nustatyti absoliutinę vertę ir tuom ta funkcija  $S$  skiriasi nuo kitų termodinaminių funkcijų kaip  $U$ ,  $H$ ,  $F$ . Vadinasi, žeminant temperatūrą galima iš kūno išvaryti entropę, nelyginant kaip iš tirpalo vandenį ledo pavidalu.

III termodinamikos principas neįrodytas tokiems kietiems kūnams, kaip stiklas, kurie yra panašūs labai klampiam skystimui, aplamai skysčiams.

Pastaraisiais laikais atlikta įvairių medžiagų lyginamosios šilimos matavimų įvairiomis, ypač labai žemomis temperatūromis, ir pasirinkus tokiais matavimais nustatyta absoliutinė entropė  $S$  beveik visiems elementams ir kai kuriems jų junginiams. Aišku, kad pasirinkus lygtimi  $S = \int C_p \cdot \frac{dT}{T}$  galima bet kuriam elementui surasti jo absoliutinę entropę, reikia tik žinoti, kaip keičiasi lyginamoji šilima įvairiuose temperatūros intervaluose. Kur galima išreikšti tam tikra lygtimi šilimos talpumą kaip temperatūros funkciją, ten analitiniai galima surasti šią integralą, o kur tokios lygties nėra, tai integralas surandamas grafiškai, atidedant abscisėmis temperatūros skirtumus  $dT$ , o ordinatėmis dydį  $\frac{C_p}{T}$ . Nupiešta kreivė apima

tam tikrą plotą dviejų temperatūrų  $T_1$  ir  $T_2$  ribose. Tasai plotas ir duoda ieškomą intekralą. Jeigu kalbamame temperatūros intervale įvyksta fizinio stovio atmaina, sakysime, perėjimas iš kietos būklės į skystą būklę, tai prie entropės apskaitytos ligi tirpimo taško, pridedama medžiagos slapta tirpimo

šilima, padalinta į tirpimo absoliutinę temperatūrą, t. y. pridėdama entropės atmaina pereinant iš kietos būklės į skystą.

Be to, Sackuro\*) termodinaminiai išvestos lygtys tobulųjų dujų, kaip viatominių, taip ir dviatominių absoliutinei entropėi apskaityti. Viatominėms tobulioms dujoms Sackuras duoda tokią lygtį:  $S=R \ln (T^{3/2} A^{5/2} \cdot 3,252 \cdot 10^{-3})$ . Pakeičius šitoje lygtyje  $tūrį V$  spaudimu  $P$ , gaunama

$$S=R \ln \left( \frac{T^{3/2} A^{5/2}}{P} \right) - 2,63.$$

Šitoje lygtyje  $A$  reiškia dujų atominį svorį ir  $T$  absoliutinę temperatūrą. Taigi su pagelba šitos lygties galima bet kuriai temperatūrai apskaityti absoliutinę viatominių dujų entropę.

Galop priėmus  $P=1$  atmosfera temperatūrą  $0^{\circ}\text{C}$  ir  $T=298^{\circ}$  gauname viatominių dujų absoliutinei entropėi nurodyta čia temperatūra tokią lygtį:

$$S^0_{298} = \frac{3}{2} R \ln A + 25,7.$$

Elektrono masė  $m=9 \cdot 10^{-28}$ . Taigi elektrono atominis svoris (gr. atomas)  $A=9 \cdot 10^{-28} \cdot 6,06 \cdot 10^{23}=0,000544$ . Todėl elektroninės medžiagos (elektriškųjų dujų) absoliutinė entropė temperatūra  $298^{\circ}$   $S^0 = \frac{3}{2} R \ln 0,000544 + 25,7 = 3,28$  kalorijų/grad.

Dviatominėms dujoms galioja temperatūra  $298^{\circ}$  panaši lygtis:  $S^0_{298} = \frac{3}{2} R \ln (A_1 A_2) + 31$ . Čia  $A_1 A_2$  reiškia sudarančių dujas elementų atominius svorius.

V-oje lentelėje\*\*) paduotos kai kurių dujų, skystų ir kietų elementarinių kūnų absoliutinės entropės, nustatytos arba apskaitytos trumpai čia paminėtais būdais.

---

\*) Lewis—Randall, Thermodynamik, pusl. 417—419.

\*\*) Lewis—Randall, Thermodynamik, pusl. 425.

V l e n t e l ě.

|                                                         | $S^0_{298}$ |            |
|---------------------------------------------------------|-------------|------------|
| Elektra (e, dujos) .....                                | 3,28        | kalor.     |
| Vandenilis ( $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> ) .....       | 14,72       | „ (molek.) |
| Vandenilis (H) .....                                    | 25,72       | „ (atom.)  |
| Natris .....                                            | 12,2        | „          |
| Natris (dujos) .....                                    | 35,06       | „          |
| Aliuminis .....                                         | 6,82        | „          |
| Chloras ( $\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> , dujos) .....  | 26,3        | „ (molek.) |
| Chloras (Cl, dujos) .....                               | 36,35       | „ (atom.)  |
| Kalis .....                                             | 16,6        | „          |
| Kalis (dujos) .....                                     | 36,63       | „          |
| Geležis .....                                           | 6,71        | „          |
| Varis .....                                             | 8,18        | „          |
| Cinkas .....                                            | 9,83        | „          |
| Cinkas (dujos) .....                                    | 38,17       | „          |
| Bromas ( $\frac{1}{2}$ Br <sub>2</sub> , skystas) ..... | 16,3        | „          |
| Bromas ( $\frac{1}{2}$ Br <sub>2</sub> , dujos) .....   | 27,7        | „ (molek.) |
| Bromas (Br, dujos) .....                                | 38,77       | „ (atom.)  |
| Sidabras .....                                          | 10,25       | „          |
| Kadmis .....                                            | 11,80       | „          |
| Kadmis (dujos) .....                                    | 39,79       | „          |
| Alavas (baltas) .....                                   | 11,7        | „          |
| Jodas ( $\frac{1}{2}$ J <sub>2</sub> , kietas) .....    | 13,3        | „          |
| Jodas ( $\frac{1}{2}$ J <sub>2</sub> , dujos) .....     | 30,9        | „ (molek.) |
| Jodas (J, dujos) .....                                  | 40,15       | „ (atom.)  |
| Gyvsidabris (skystas) .....                             | 17,8        | „          |
| Gyvsidabris (dujos) .....                               | 41,51       | „          |
| Švinas .....                                            | 15,53       | „          |

Pastaraisiais laikais buvo pastangų nustatyti ir ionų bent relatyvę entropę, priėmus vandenilio ionų entropę už 0. Čia visų pirma tenka pažymėti amerikiečių Latimerio ir Buffingtono\*) darbus apie ionų entropę vandens tirpaluose. Jiedu nustato ionų entropę vienmoliniams idealiniams arba standartiniams tirpalams. Tai yra tokie tirpalai, kada vienas

---

\*) Wendell M. Latimer and Ralph. M. Buffington, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 9, 2297, 1926. Latimer, Ibid, 48, 1234, 1926.

iono molis randasi viename vandens kilograme, bet taip kad tokiems tirpalams galima taikinti tobulųjų dujų dėsnius. Tokie tirpalai pasižymi ta pačia parcialine moline šilima kaip ir begalo praskiesti tirpalai. Paimsime, pavyzdžiui, tokį standartinį tirpalą HCl, kuris tada visai disociuotas. Taigi tokio tirpalo entropė yra suma vandenilio ir chloro ionų entropių. Antra vertus, tokio tirpalo entropė yra lygi dujiško HCl entropėi + šito dujiško HCl tirpimo entropė. Šitas paskutinis dydis surandamas padalinus HCl tirpimo šilimą į absoliutinę tirpimo temperatūrą, o dujiško HCl entropė apskaitoma pagal anksčiau duotą Sackuro lygtį dviatominėms dujoms. Taigi apskaitymui chloro ionų entropės Latimeris ir Buffingtonas naudojami lygtimi

$$S_{H^+} + S_{Cl^-} = S_{HCl \text{ (dujos)}} + S_{HCl \text{ (tirpimo)}}$$

Priėmus  $S_{H^+} = 0$ , chloro ionų entropė bus lygi dujiško HCl entropėi + tirpimo entropė. Panašiai surandamos bromo ir jodo ionų entropės.

Panašiai Latimeris ir Buffingtonas apskaito ir metalų ionams relatyvę entropę naudodamiesi lygtimi

$$S_{Me^{++}aq} = S_{Me} + S_{Me^{++} \text{ (dujos)}} - S_{Me^{++} \text{ (dujiško iono tirpimo entropė)}}$$

Kadangi dujiško iono tirpimo entropė vandeny kai kada yra žymiai didesnė kaip dujiško metališko iono entropė, tai dažnai ypač daugiavalentiams metalams metališko iono entropė tirpale išeina su neigiamu ženklu.

Be to, metališko iiono absoliutinė entropė tirpale galima surasti iš metalo ionizacijos potencialo temperatūrinio koeficiento. Ionizacijos reakcijos  $Me \rightleftharpoons Me^+$  entropės atmaina  $\Delta S = F \frac{dE}{dT} = S_{Me} - S_e - S_{Me^+,aq}$  iš kur seka  $S_{Me^+,aq} = S_{Me} - S_e - \Delta S$ . O aplamai metališkų ionų entropės tirpaluose Latimeris ir Buffingtonas nustatė pasirėmę vandenilio metalais pakaitos šilima, priėmus  $S_{H^+} = 0$ . Todėl skirtumas tarp metališko iono tirpale absoliutiškos entropės, apskaitytos iš ionizacijos potencialo temperatūrinio koeficiento, ir Latimerio ir Buffingtono surastos relatyvės to paties iono entropės yra ne kas kita, kaip vandenilio iono tirpale absoliutinė entropė  $S_{H^+}$ .

Burianas jau cituotame darbe taip ir nustato šitą dydį  $S_{H^+}$ . Pavyzdžiui iš sidabro ionizacijos potencialo temperatūrinio koeficiento Burianas suranda absoliutinę entropę  $S_{Ag, +aq} = +12,63$ , o Latimeris ir Buffingtonas suranda tam pačiam ionui relatyvę entropę  $+16,3$ . Taigi

$$S_{H^+} = +12,63 - 16,3 = -3,67 \text{ kalorijų.}$$

Arba iš vario ionizacijos potencialo temperatūrinio koeficiento Burianas suranda vario iono absoliutinę entropę  $S_{Cu, ++aq} = -29,3$ , o Latimeris ir Buffingtonas savo metodu tam pačiam ionui nustato entropę  $-23,2$ . Kadangi vienas vario gr. ionas yra ekvivalentingas dviem vandenilio gr. ionams, tai  $2S_{H^+} = -29,3 - (-23,2) = -6,10$ , iš kur seka  $S_{H^+} = -3,05$ . Be to Eastman'as\*) surado, matuodamas kaikurias termocelės, absoliutine  $Cl^-$  entropė, būtent  $+18,3$ . Reliatyve  $S_{Cl^-} = +14,7$ . Todėl  $S_{H^+} = +14,7 - 18,3 = -3,6$ .

Sitame straipsnyje vartojama vidutinis dydis  $S_{H^+} = -3,44 \text{ cal/grad}$ .

Taigi pridėjus prie Latimerio ir Buffingtono relatyvių entropių metalų ionams  $-3,44$ , jeigu metalas viervalentis, arba  $-2,3,44$ , jeigu metalas divalentis ir pan., gauname absoliutiškos metalų ionų entropės idealiniams arba standartiniams tų ionų tirpalams, o  $Cl$ ,  $Br$  ir  $J$  ionams iono absoliutinę entropę gaunama atėmus  $S_{H^+}$  nuo Buffingtono ir Latimerio tiems ionams surastų entropių.

VI lentelė duoda kai kurių kationų ir anionų entropes idealiniams tų ionų tirpalams pagal Latimerį ir Buffingtoną ir greta absoliutines entropes, pataisant Latimerio ir Buffingtono skaičius, kaip pasakyta.

VI lentelė\*

|        | Latimer—Buffington | Absoliut. entropė |
|--------|--------------------|-------------------|
| $H^+$  | 0,0 kalor.         | — 3,44 kalor.     |
| $Ag^+$ | +16,3 „            | +12,86 „          |
| $Na^+$ | +15,1 „            | +11,66 „          |
| $K^+$  | +22,0 „            | +18,56 „          |

\*) Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 292, 1928.

\*) Ištrauka iš jau cituotų Latimerio ir Buffingtono straipsnių.

|                   |               |               |
|-------------------|---------------|---------------|
| Cl <sup>-</sup>   | +14,86 kalor. | +18,30 kalor. |
| Br <sup>-</sup>   | +20,6 "       | +24,04 "      |
| J <sup>-</sup>    | +27,1 "       | +30,54 "      |
| Fe <sup>++</sup>  | -21,8 "       | -28,68 "      |
| Zn <sup>++</sup>  | -23,9 "       | -30,78 "      |
| Cu <sup>++</sup>  | -23,2 "       | -30,08 "      |
| Cd <sup>++</sup>  | -13,6 "       | -20,48 "      |
| Pb <sup>++</sup>  | + 3,3 "       | - 3,58 "      |
| Sn <sup>++</sup>  | -12,2 "       | -19,08 "      |
| Fe <sup>+++</sup> | -63,0 "       | -73,32 "      |
| Al <sup>+++</sup> | -60,58 "      | -70,90 "      |

Sitoje lentelėje divalentių ir trivalentių metalinių jonų entropė turi — ženklą. Tuo tarpu einant III termodinamikos principu entropė yra teigiamas dydis. Jonų entropė dujiškoje būklėje visuomet yra teigiamas dydis. Bet jonų entropė tirpale yra parcialinis dydis, panašus parcialiniam tūriui arba parcialinei laisvai energijai, o parcialiniai dydžiai būna ir neigiami (apie parcialinius dydžius žiūr. prof. V. Čepinskis, Chem. pusiausvira, pusl. 289—293). Pavyzdžiui, jeigu tirpalo tūris  $V$  tai į šią tūrį galima žiūrėti kaip į sumą vandens ir tirpinio parcialinių tūrių, būtent  $V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2$ .

Čia  $\bar{v}_1$  ir  $\bar{v}_2$  reiškia vandens ir tirpinio parcialinius molinius tūrius, o  $n_1$  ir  $n_2$  vandens ir tirpinio molekulių skaičius tirpale.

Taigi, sakysime, tirpinio parcialinis molinis tūris  $\bar{v}_2 = \frac{V - n_1 \bar{v}_1}{n_2}$  gali išeiti ir neigiamas, kada vandens tūris tirpale  $n_1 \bar{v}_1$  bus didesnis už tirpalo tūrį  $V$ . Tas pats galioja ir jonų entropėi tirpale.

Duosime čia keletą pavyzdžių entropės atmainų  $\Delta S$  ir dydžių  $\frac{dE}{dT}$  apskaitymų, pasirėmus V ir VI lentelių duomenimis:

1)  $\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + e$ . Tai yra vandenilio ionizacijos reakcija. Tos reakcijos entropės atmaina

$$\Delta S = S_{\frac{1}{2} \text{H}_2} - S_e - S_{\text{H}^+} = 14,72 - 3,28 + 3,44 = +14,88 = F \frac{dE}{dT} \cdot 0,239.$$

$$\text{Taigi } \frac{dE}{dT} = + \frac{14,88}{23064} = + 0,00065.$$

$$2) \text{ Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e. \text{ Šitai reakcijai } \Delta S = S_{\text{Ag}} - S_e - S_{\text{Ag}^+} = 10,25 - 3,28 - 12,86 = -5,89 = F \frac{dE}{dT}, \text{ iš kur seka } \frac{dE}{dT} = -\frac{5,89}{23064} = -0,00026.$$

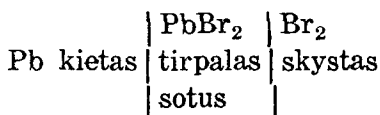
$$3) \text{ Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e. \text{ Cia } \Delta S = S_{\text{Zn}} - 2S_e - S_{\text{Zn}^{++}} = 9,83 - 6,56 - (-30,78) = +34,05 = 2F \frac{dE}{dT} \cdot 0,239 \text{ iš kur seka: } \frac{dE}{dT} = +\frac{34,05}{2 \cdot 23064} = +0,00074.$$

$$4) \text{ Al} \rightarrow \text{Al}^{+++} + 3e. \text{ Šitai reakcijai } \Delta S = S_{\text{Al}} - 3S_e - S_{\text{Al}^{+++}} = 6,82 - 9,84 - (-70,90) = +67,88 = 3F \frac{dE}{dT} \cdot 0,239, \text{ iš kur seka: } \frac{dE}{dT} = +\frac{67,88}{3 \cdot 23064} = +0,00098.$$

Taip apskaityti dydžiai  $\frac{dE}{dT}$  ir paduoti antros lentelės ketvirtoje skiltyje (penktoje skiltyje tie patys dydžiai apskaityti iš reliatyvių ioninių entropijų priėmus  $S_{\text{H}^+} = 0$ ).

Kad dar pabrėžti panašių apskaitymų rimtumą ir didelį naudingumą, apskaitysime pasirinkę V lentelę entropės atmainą  $\Delta S$  reakcijai  $\text{Pb} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{PbBr}_2$  dviem temperatūrom (absol.):  $298^\circ$  ir  $773^\circ$ . Šitos reakcijos entropės atmaina  $\Delta S = S_{\text{PbBr}_2} - S_{\text{Pb}} - S_{\text{Br}_2}$ . Absoliutine temperatūra  $298^\circ$  ( $25^\circ\text{C}$ ) švinas ir švino bromidas yra kietoje būklėje, o bromas skystoje. Šita temperatūra  $S_{\text{PbBr}_2} = 39,75$ ;  $S_{\text{Pb}} = 15,53$  (V lentelė): ir  $S_{\text{Br}_2} = 36,80$  (V lentelė). Taigi šitos reakcijos  $\Delta S_{298} = 39,75 - 15,53 - 36,80 = -12,58 = \left(2F \frac{dE}{dT}\right) \cdot 0,239$ , iš čia išeina

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{12,58}{46218} = -0,00027. \text{ Tai yra galvaninės celės}$$



elektrovaros jėgos temperatūrinis koeficientas. Tokį dydį šitai celei gavo Goerke, matuodamas jos elektrovaros jėgą paprastomis temperatūromis.

Aš matavau šitos celės elektrovaros jėgą temperatūromis nuo  $310^\circ\text{C}$  iki  $740^\circ$  (žiūr. mano cituoto darbo 254 puslap. 3),

o O. Weberis matavo tos pačios celės elektrovaros jėgą temperatūromis nuo 388°C iki 800°C (žiūr. Weberio cituoto darbo 333 puslap.). Mudu matavome poliarizacijos elektrovaros jėgą elektrolizuodami druską  $\text{PbBr}_2$  aukštomis temperatūromis kietoje ir skystoje būklėje.

Mano matavimai parodė, kad iki temperatūros  $380^\circ \frac{dE}{dT} = -0,00026$ , vadinasi iki perėjimo Pb ir  $\text{PbBr}_2$  į skystą būklę (aukštesnėmis temperatūromis Br dujiškoje būklėje). Kadangi lyginamosios šilimos Pb ir  $\text{PbBr}_2$  gan plačiose temperatūros ribose žinomos, taip pat ir slaptos tirpimo šilimos, tai išeinant iš absoliutinių entropijų Pb ir  $\text{PbBr}_2$  temperatūra  $25^\circ$  (298 absol.) galima apskaičiuoti, kaip jau anksčiau pasakyta, absoliutines tų medžiagų entropes, sakysime temperatūra  $500^\circ\text{C}$  (773 absol.), kada tos medžiagos jau yra skystoje būklėje. Taip pat žinant bromo lyginamąją šilimą aukštesnėmis temperatūromis ir bromo slaptą garavimo šilimą, apskaitoma absoliutinė bromo entropė temperatūra  $500^\circ\text{C}$  (reikalingi duomenys šitiems apskaitymams imami iš Landolto tabelių).

Šitie apskaitymai absoliutinei temperatūrai  $T=773$  duoda  $S_{\text{PbBr}_2}=65,97$ ;  $S_{\text{Pb}}=21,58$  ir  $S_{\text{Br}_2}=67,74$ . Vadinasi nagrinėjamos reakcijos entropės atmaina absoliutine temperatūra 773 yra:

$$\Delta S_{773} = S_{\text{PbBr}_2} - S_{\text{Pb}} - S_{\text{Br}_2} = 65,97 - 21,58 - 67,74 = -23,35 = \\ = \left( 2F \frac{dE}{dT} \right) 0,239, \text{ iš kur seka } \frac{dE}{dT} = -\frac{23,35}{46128} = -0,00051. \text{ Weberio tiesioginiai matavimai šita temperatūra ir aukštesnėmis temperatūromis duoda skaičių } -0,00050.$$

Visų pirma šitaip apskaičiuotų dydžių  $\frac{dE}{dT}$  patenkinamas sutapimas su tiesioginiai išmatuotais tais pačiais dydžiais, kaip rodo III ir IV lentelės, yra Plancko paskelbto III termodinamikos principo tikrumo įrodymas. Tam principui įsitvirtinti reikalinga jį visokeriopais būdais patikrinti, lygiai kaip tai buvo reikalinga II-jam termodinamikos dėsniui įsitvirtinti.

Antra vertus, III ir IV lentelės aiškiai rodo, kad dydžiai  $\frac{dE}{dT}$  pareina nuo sistemos valentingumo, būtent tasai dydis yra du syk didesnis divalentėi sistemai ir tris syk didesnis



trivalentei sistemai, kaip vienvalei sistemai. Kadangi ioni-  
nių reakcijų entropės atmaina  $\Delta S = F \frac{dE}{dF}$ , skaitant iono 1 gr.  
ekvivalentui, tai ir tos entropės atmainos santykiauja kaip  
1:2:3, arba kaip valentingumo skaičiai. Jeigu gi tas entropės  
atmainas paimti iono gr. atomui, tai tada tos entropės atmai-  
nos santykiauja kaip 1:4:9, t. y. kaip valentingumo skaičių  
kvadratai. Tuo tarpu absoliutinės elementų ir ionų entropės  
nereiškia jokios pareinamybės nuo valentingumo skaičiaus.  
Jeigu tas absoliutines entropes atidėti ordinatėmis, o atominius  
skaičius arba eilinius elementų skaičius periodinėje sistemoje  
atidėti abscisėmis, tai gaunamos visiems žinomos periodinės  
kreivės visai panašios atominių tūrių arba kitų kokių elementų  
savybių periodinėms kreivėms. Paprasti santykiai konstatuoja-  
mi tik dėl ioninių reakcijų entropės atmainų.

Šitų paprastų santykių priežastis savaime aiški, nes ioni-  
zacija yra elektronų perėjimas nuo vienos sistemos į antrą.  
Kada ionizuojasi vienvalei atomas, tai nuo jo atsiskelia ar-  
ba prie jo prisijungia vienas elektronas, kada ionizuojasi dvi-  
valentis atomas, tai nuo jo atsiskelia arba prie jo prisijungia  
du elektronai ir t. t. Visais atvejais pasireiškia tie patys kie-  
kiai teigiamos ir neigiamos elektros, susidaro dvigubas elektros  
sluoksniš, kurį galima traktuoti kaipo kondensatorių. Todėl  
tokio proceso entropės atmaina turi būti surišta su elektrono  
absoliutine entropė  $S_e$ . Kadangi viena sistema čia atiduoda  
entropės kiekį  $S_e$ , o antra sistema įsigyja tokį pat kiekį, tai  
vienvalenčio atomo ionizacijos entropės atmaina turi būti  $2S_e$ ,  
dvivalenčio atomo  $4S_e$ , trivalenčio atomo  $6S_e$  ir t. t. skaitant  
iono gr. ekvivalentui. Tai tokio didumo turėtų būti pirminio  
ionizacijos proceso entropės atmainos. Eksperimentiniai nusta-  
tytos entropės atmainos, kai kada mažesnės už šituos teore-  
tinius dydžius, bet dažniausiai didesnės. Skirtumas vienok ne-  
didelis, vidutiniškai keletas nuošimčių, taip kad šitą skirtumą  
galima aiškinti iš vienos pusės tiesioginių matavimų klaidomis,  
ypač kad matuojami maži dydžiai, o iš antros pusės įvairiais  
antriniais procesais, kurie yra susiję su pirminiu ionizacijos  
procesu. Sekančios dvi eilės rodo skirtumą tarp teoretinių ir  
išmatuotų skaičių:

| Valentingumas             | 1                      | 2                       | 3                       |
|---------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\Delta S$ (teoretin.)    | 6,56(2S <sub>e</sub> ) | 13,12(4S <sub>e</sub> ) | 19,68(6S <sub>e</sub> ) |
| $\Delta S$ (eksperiment.) | 6,46                   | 13,84                   | 20,76                   |

Cia entropės atmainos išreikštos kalorijomis per gradusą iono gr. ekvivalentui pasiremiant lygtimi

$$\Delta S = F \frac{dE}{dT} \cdot 0,239 \text{ kalor.}$$

Dydžiai  $\frac{dE}{dT}$  paimti vidutiniški, būtent vienvalentiams atomams 0,00028; divalentiams 0,0006 ir trivalentiams 0,0009.

Kada ionizuojasi metalas arba metaloidas, tai, kaip jau pasakyta, susidaro dvigubas sluoksnis arba kondensatorius.

Tokio kondensatoriaus potencinė energija  $E = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C_1}$ . Čia  $Q$  reiškia kondensatoriaus įlydį, o  $C$  jo talpumą. Kada ionizuojasi divalentis atomas, tai jo elektros įlydis bus du syk didesnis ir todėl šituo atveju kondensatoriaus potencinė energija bus  $E_p^{\text{dival.}} = \frac{1}{2} \frac{4Q^2}{C_2}$ . Ionizuojantis trivalenčiam atomui konden-

satoriaus energija  $E_p^{\text{trival.}} = \frac{1}{2} \frac{9Q^2}{C_3}$ . Šių kondensatorių talpumai  $C$  pareina nuo teigiamo ir neigiamo elektros sluoksnių nuotolio, kuris yra atominio didumo, taip kad dydžiai  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  labai mažai skiriasi vienas nuo kito. Kadangi entropės atmaina susidarant tokiam dvigubam sluoksniui yra proporcinga energijai, tai vien, dvi ir trivalenčiam atomams entropės atmainos ir santykiaus kaip 1:4:9, t. y. kaip valentingumo skaičių kvadratai, imant tas entropės atmainas 1 gr. ionui.

Aplamai ionizacijos proceso entropės atmaina  $\Delta S = f \left( \frac{e^2}{r} \right)$ . Čia  $e$  reiškia elektrono įlydį, o  $r$  iono stipiną. Taigi ir iš čia išeina tas pats santykis, nes ionų stipinai labai mažai skiriasi vienas nuo kito.

Aplamai ionizuojantis neutraliam atomui tenka skaitytis su atomo kiauto ir elektrono perskirimu darbu ir su perėjimu susidariusio iono į vieną sistemą, o elektrono į kitą sistemą. Mes čia turime entropės atmainą, susijusią 1) su elektrono ir kiauto perskirimu (resp. su elektrono ir neutralaus atomo su-

sijungimu) ir 2) su to paties didumo neigiamos ir teigiamos elektros kiekių perėjimais į įvairias sistemas. Todėl vienvalentei sistemai entropės atmaina ir išeina du syk didesnė kaip  $S_e$ . tais pačiais sumetimais, kada nuo atomo kiauto atsiskiria du elektronai, tai entropės atmaina bus  $2.4S_e = 8S_e$  ir kada atsiskiria trys elektronai bus  $3.6S_e = 18S_e$ .

Bet dydžiai  $\frac{dE}{dT}$  nėra pastovūs: jie pareina ir nuo temperatūros ir nuo koncentracijos. Kaip rodo III lentelė tie dydžiai yra beveik pastovūs aukštomis temperatūromis gan plačiose temperatūros ribose. Vadinasi ir ten entropės atmaina gali būti išreikšta su pagalba elektrono absoliutinės entropės  $S_e$ , apskaitant šią elektrono entropę aukštesnei temperatūrai, pasirėmus anksčiau duota Sackuro lygtimi. Pavyzdžiui, padarius tokį apskaitymą temperatūrai  $T=773^\circ$  absoliutinė elektrono entropė išeina 6 kalorijos, bet atitinkamai didėja atomų ir ionų absoliutinės entropės, skirtumai susibalansuoja ir aukštomis temperatūromis gauname tuos pačius santykius dėl entropės atmainų kaip temperatūra  $T=298^\circ$ .

Antra vertus, puolant temperatūrai dydžiai  $\frac{dE}{dT}$  bent kondensuotoms sistemoms artinasi prie 0. Tobuliųjų dujų entropė susideda iš dviejų dalių: 1) iš entropės, kuri pareina nuo tūrio ir nuo dujų molekulių arba atomų transliacijos judėjimo ir 2) iš entropės, kuri pareina nuo kitų laisvės laipsnių. Pirmoji entropės dalis apskaitoma pagal Sackuro lygtį

$$S = \frac{3}{2}R \ln A + \frac{3}{2}R \ln T + R \ln V + S_0$$

Šitoje lygtyje  $A$  reiškia tobuliųjų dujų molekulinį arba atominį svorį,  $T$  absoliutinę temperatūrą,  $V$  dujų tūrį ir  $S_0$  tam tikrą konstantą, kuri apskaitoma pagal Tetrodės lygtį

$$S = R \ln \frac{(2\pi k)^{3/2} e^{5/2}}{h^3 N^{5/2}} = -11,06$$

Iš abiejų lygčių išeina, kad absoliutinio nulio temperatūra elektrono entropė virsta  $-\infty$ , nes  $V=0$ . Bet absoliutinio nulio temperatūra nebėra prasmės kalbėti apie chemiškąs reakcijas.

Taigi ir dydis  $\frac{dE}{dT}$  absoliutinio nulinio temperatūra visokioms sistemoms yra 0.

Kad dydis  $\frac{dE}{dT}$  pareina nuo jonų koncentracijos, rodo sekanti lentelė, paimta iš jau cituoto Buriano darbo. Ji liečia vario ir sidabro ionizacijos potencialų temperatūrinius koeficientus įvairiomis koncentracijomis ir temperatūra 18—60°C.

# VII. Lentelė.

| Cu/CuSO <sub>4</sub> |        | Ag/AgNO <sub>3</sub>                               |                    |
|----------------------|--------|----------------------------------------------------|--------------------|
| Konc.                | 1 M    | + 0,01 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,00079  | 3,162 M - 0,000143 |
| „                    | 0,1 M  | + 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,00072   | 1 M - 0,00019      |
|                      |        |                                                    | 0,3162 M - 0,00030 |
| „                    | 0,01 M | + 0,001 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,00043 | 0,1 M - 0,00042    |
|                      |        |                                                    | 0,01 M - 0,00065   |

Taigi variui dydis  $\frac{dE}{dT}$  teigiamas ir mažėja mažėjant Cu jonų koncentracijai, o Ag tasai dydis neigiamas ir didėja mažėjant koncentracijai. Kada dydis  $\frac{dE}{dT}$  teigiamas, tai ionizacijos procesas absorbuoja šilumą, o kada jis neigiamas, tai ionizacijos procesas atpalaiduoja šilumą.

Kaip jau pasakyta, tirpaluose ir paprastomis temperatūromis su ionizacijos procesu yra susiję įvairūs antriniai procesai, kaip sakysime, jonų asociacija su tirpintuvo molekulėmis arba su druskos molekulėmis, arba filmų susidarymas ant elektrodų paviršiaus (aplamai elektrodo paviršiaus pasikeitimai). Pavyzdžiui VII lentelėje parodyta, kad prie CuSO<sub>4</sub> pridedama sieros rūkštis. Tai daroma kaip tik tam, kad sutrukdyti Cu druskos hidrolizą. Dalykas tas, kad Cu druskų tirpaluose dažnai pastebimas bazinės Cu druskos precipitatas, kuris kaip filmas aptraukia Cu elektrodą ir keičia to elektrodo potencialą, vadinasi keičia ir dydį  $\frac{dE}{dT}$ . Antra vertus, Ag ionai stipresnėmis koncentracijomis reiškia didelį palinkimą sudaryti kompleksinius ionus. Visa tai atsiliepia į dydį  $\frac{dE}{dT}$ . Aukštomis temperatūromis sutirpintose druskose kompleksų susidarymas ir

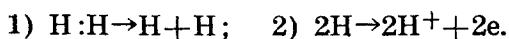
22. Elektrochemija.

kitokie antriniai procesai labai mažai turi šansų ir todėl ten dydis  $\frac{dE}{dT}$  reiškia paprasčiausius santykius. Bet ir tirpaluose prastomis temperatūromis yra tokių atsitikimų, kada antrinių procesų efektai susibalansuoja ir gaunamas toks pat dydis  $\frac{dE}{dT}$  kaip aukštomis temperatūromis.

Padarius apžvalgą išmatuotų dydžių  $\frac{dE}{dT}$  įvairiomis temperatūromis ir įvairiomis koncentracijomis, pastebima, kad už vis dažniau pasikartoja šie dydžiai: 0,00014; 0,0003; 0,00042; 0,0006; 0,00076; ir 0,0012. Atitinkančios šituos dydžius  $\frac{dE}{dT}$  entropės atmainos aproksimatyviai išreiškiamos  $1S_e$ ;  $2S_e$ ;  $3S_e$ ;  $4S_e$ ;  $5S_e$ ;  $6S_e$ , skaitant 1 iono gr. ekvivalentui, o skaitant 1 gr. ionui gaunama eilinių skaičių kvadrata santykis.

Jau mes anksčiau matėme, kad keičiantis koncentracijai dydis  $\frac{dE}{dT}$  keičiasi taip, kad tarytum, valentingumas didėja arba mažėja. IV lentelėj vandenilio ir chloro ionizacijos  $\frac{dE}{dT}$  išeina toks kaip divalentės sistemos, tuo tarpu kaip H ir Cl ionai vienvalečiai. Antra vertus, Na ionizacijos  $\frac{dE}{dT}$  apskaitytas moliniam Na ionų tirpalui yra tokio didumo (0,00012), kad tarytum šitos sistemos valentingumo skaičius  $1/2$ , kas negali ma. Panašiai divalenčio Pb ionizacijos  $\frac{dE}{dT}$  yra tokio didumo (0,00027) kaip vienvalečio atomo. Šiomis išimtimis iš suformuluotos taisyklės dabar ir užsiimsime.

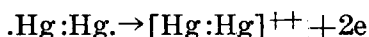
Vandenilio ionizacijos potencialo dydis  $\frac{dE}{dT}$  yra H elektrodo temperatūrinis koeficientas, o H elektrodas sudaromas įkišant platinuotą Pt į molekulinio  $H_2$  atmosferą. Platinuotą Pt absorbuoja  $H_2$  ir atomizuoja jį, o paskum jau atominis H ionizuojasi. Taigi tokiomis sąlygomis mes turime šias dvi reakcijas:



Ir viena ir antra reakcija yra susijusios su tam tikru šiluminio efektu ir, vadinasi, su tam tikra entropės atmaina. Antros reakcijos entropės atmaina, einant čia suformuluota taisyklė yra  $2S_e$ , nes mes čia turime elektrono atskirimą nuo protono ir paskum perėjimą elektrono į vieną sistemą, o protono į kitą sistemą. Gi pirmosios reakcijos entropės atmaina yra susijusi su kovalentingumo ryšio nutraukimu. Šitų abiejų reakcijų entropės atmaina yra  $4S_e$ . Todėl išeina, kad kovalentingumo ryšiui nutraukti reikia išaikvoti tiek pat entropės, būtent  $2S_e$ , kaip ir atskeliant elektroną nuo protono. Kitaip kalbant, molekulinio  $H_2$  ionizacijos procesas ant platinuotos Pt elektrodo susideda iš dviejų procesų: 1) iš molekulinio  $H_2$  disociacijos su tam tikra entropės atmaina ir iš atominio H ionizacijos su tokia pat entropės atmaina. Todėl šitokios ionizacijos entropės atmaina išeina du syk didesnė kaip vienvalenčio atomo ionizacijos ir atitinkamai molekulinio  $H_2$  ionizacijos  $\frac{dE}{dT}$  išeina toks, kaip dvivalenčio atomo. Jeigu galima būtų įkišti Pt į atominio H atmosferą, tai H dydis  $\frac{dE}{dT}$  būtų toks kaip vienvalenčiam atomui.

Galima ir kitaip pažiūrėti į molekulinio  $H_2$  ionizaciją. Einant Bohru, elektronų poris, kuriuo surišti abudu H atomai molekulėje, randasi ant tos pačios (suporintos) orbitos. Taigi tokios molekulės ionizacija yra dviejų elektronų atpalaidavimas, vadinasi panaši dvivalenčio atomo ionizacijai ir todėl šitos ionizacijos entropės atmaina bus tokio didumo kaip dvivalenčio atomo ionizacijos entropės atmaina. Panašiai ionizuojasi ir gyvsidabris, kada jis duoda merkuro ionus. Tiems merkuro ionams mes suteikiame formulę  $[Hg: Hg]^{++}$  arba paprastai  $Hg_2^{++}$  ir atitinkamai tokio vienvalenčio gyvsidabrio ionizacijos  $\frac{dE}{dT}$  yra tokio didumo kaip dvivalenčio atomo, būtent 0,0006 (tiksliau 0,00057). Dalykas tas, kad dvivalentis gyvsidabrio atomas turi valentingumo zonoje porį elektronų, kuris reiškia didelį palinkimą sudaryti kovalentingumo ryšius, bet labai mažą palinkimą atsiskirti nuo gyvsidabrio atomo kiauoto. Dėka tam gyvsidabrio atomai porinasi ir duoda tokį

kompleksą:  $\text{Hg}:\text{Hg}$ . ir šitas kompleksas ionizuodamasis atpalaiduoja iš syk du elektronus



Tokiu būdu gaunasi kaip ir divalentis ionas. Sulyginant su  $\text{H}_2$  molekule skirtumas čia tik tas, kad atsipalaidavus dviems elektronams nuo  $\text{H}_2$  molekulės, tarp H branduolių arba protonų nebėra jokių ryšių ir todėl abudu protonai tampa palaidais H ionais. Atsipalaidavus gi dviems elektronams nuo gyvsidabrio molekulės abudu gyvsidabrio atomai pasilieka surišti vienu elektronų poriu.

Išdėstyta čia molekulinio  $\text{H}_2$  ionizacijos interpretacija tinka ir molekulinio  $\text{Cl}_2$  ionizacijai. Ir šitos ionizacijos potencialas matuojamas įkišant platinuotos Pt elektrodą į molekulinio  $\text{Cl}_2$  atmosferą. Vadinasi ir čia ionizacijos procesas susideda iš dviejų dalių: 1) iš  $\text{Cl}_2$  molekulės disociacijos  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$  ir 2) iš atominio Cl ionizacijos  $\text{Cl} + e \rightarrow \text{Cl}^-$ . Vienvalenčio Cl ionizacijos entropės atmaina yra  $2S_e$ , o su kovalentingumo ryšio nutraukimu (tarp dviejų Cl atomų molekulėje) susijusi entropės atmaina irgi yra  $2S_e$ , Taigi abiejų šitų reakcijų entropės atmaina turėtų būti  $4S_e$ , kaip atitinka divalentėi sistemai. IV lentelėje išmatuotas  $\text{Cl}_2$  elektrodo temperatūrinis koeficientas ir iš absoliutinių entropijų  $\text{Cl}_2$  ir jo ionų apskaitytas ne labai sudera, (0,00060 ir 0,00049)\*), bet iš Cl ionizacijos šilimos pagal Gibbso—Helmholtzo lygtį apskaitytas išeina du syk mažesnis kaip išmatuotas. Vadinasi išeina toks, koksai tinka vienvalenčiam ionui. Bet  $\text{Cl}_2$  ionizacijos šilima surandama iš HCl tirpimo šilimos dideliame vandens kiekyje, t. y. tokiomis sąlygomis, kada HCl visai disociuotas. Todėl iš tos ionizacijos šilimos apskaitytas temperatūrinis koeficientas ir išeina toks, koks būtų gautas, jeigu Pt elektrodą apsupti atominiu vienvalečiu Cl. Toksai vienvalentis Cl dalyvauja ir ionizacijos reakcijoje  $\text{Cl}^- + \text{Hg} \rightarrow \text{HgCl} + e$ , kurios pagal Gibbso - Helmholtzo lygtį, apskaitytas temperatūrinis koeficientas paduotas IV-oje lentelėje, būtent 0,0003, vadinasi toks, koks tinka atominiam

---

\*) Apskaitytas iš reliatyvės  $\text{Cl}^-$  entropės — 0,00065 sudera gerai (žiūr. IV lentelės 5 skiltys).

vienvalenčiam Cl. Bet ir čia iš absoliutinių entropijų apskaitytas  $\frac{dE}{dT} = -0,00042$  išeina didesnis, o iš reliatyvės  $Cl^-$  entropės apskaitoma — 0,00026, t. y. beveik toks pat, kaip pagal Gibbso - Helmholtzo lygtį. Taigi chlorui arba išmatuotas dydis —0,00060 netikęs, arba absoliutinė  $Cl^-$  entropė (18,3) netiksliai nustatyta.

Švino ionizacijos  $\frac{dE}{dT}$  išmatuotas Gaidžio švino nitrato tirpalo koncentracijoms nuo sotaus tirpalo iki 0,01 M temperatūromis nuo 20 iki 50°; sočiam tirpalui išeina  $\frac{dE}{dT} = +0,00028$ ; apskaitoma iš absoliutinių entropijų +0,00027. Vadinas, sočiame tirpale švino ionizacijos entropės atmaina yra tokio didumo kaip vienvalenčio metalo. Praskiedžiant  $Pb(NO_3)_2$  tirpalą dydis  $\frac{dE}{dT}$  auga nuo 0,00028 iki 0,00040 tirpale 0,1 M, paskum vėl krinta ir tirpalui 0,01 M  $\frac{dE}{dT} = 0,0003$ . Vadinas beveik toks pat, kaip sočiam tirpalui. Bružs savo darbe: „Die Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden“\*) mini, kad ionizacijos procesas yra perėjimas elektronų nuo vienos sistemos į kitą ir dar ionų perėjimas į skystą fazę, t. y. ionų tirpimas. Taigi jo nuomone ionizacijos reakcijos entropės atmainos ir negalima išreikšti vien tik elektronų perėjimais. Tenka dar skaitytis su ionų tirpimo šilima, kitaip sakant tenka skaitytis su tuom, kad ionų entropė pareina nuo koncentracijos arba nuo praskiedimo, būtent praskiestiems tirpalams ta ionų entropė yra didesnė kaip stipresniems tirpalams. Bet šitas ionų tirpimo efektas mažėjant praskiedimui mažėja ir todėl sočiame tirpale arba aplamai pakankamai koncentruotame tirple ionizacijos entropės atmainą galima apskaityti pasirėmus tik elektronų perėjimais. Vadinas tokiomis sąlygomis gaunasi suprastinti santykiai, kaip ir aukštomis temperatūromis skystose druskose. Bet šita kryptimi tyrinėjimų iki šiol atlikta maža ir todėl aiškių santykių tarp dydžių  $\frac{dE}{dT}$  ir koncentracijos nenustatyta. Priimant Bružs

---

\*) Žiūr. Zeitschr. Phys. Chem. 145, 470 (1929).



nuomonę iš skirtumo išmatuotos entropės atmainos  $\nu F \frac{dE}{dT}$  ir apskaitytos pasirėmus elektronų perėjimais, gautume tą ionizacijos šiliminį efektą, kuris pareina nuo praskiedimo. Taigi aišku, kad itin svarbus uždavinys sekti pareinamybę  $\frac{dE}{dT}$  nuo koncentracijos. Pasirėmus panašiais matavimais galima būtų sustatyti normalinių temperatūrinių koeficientų lentelę, kaip yra normalinių potencialų lentelė. Pabrėšime tik čia, kad keičiantis koncentracijai dydžiai  $\frac{dE}{dT}$  keičiasi ne tolydiniai, o šuoliais. Toks bent įspūdis gaunasi iš tų matavimų  $\frac{dE}{dT}$  sąryšy su koncentracijos pasikeitimu, apie kuriuos yra žinių fizinės chemijos ir elektrochemijos literatūroje. Daugumoje atsitikimų keičiantis tolydiniai koncentracijai dydžiai  $\frac{dE}{dT}$  keičiasi taip, kad santykis tarp jų galima išreikšti eile paprastų sveikų skaičių, kitaip sakant, gaunasi toks įspūdis, kad tas pats metalas tam tikrose koncentracijos ribose ionizuojasi kaip divalentis metalas, kitose ribose, kaip vienvaleintis metalas ir kai kada net kaip pusiauvaleintis metalas. Taip elgiasi varis ir sidabras, kaip rodo VII lent., taip pat elgiasi ir švinas, kuris sočiame tirpale ionizuojasi kaip vienvaleintis metalas, tuo tarpu švinas yra aiškiai divalentis metalas. Galima tai aiškinti kompleksinio iono susidarymu, pavyzdžiu,  $PbCl^+$  arba  $PbNO_3^+$ , bet galima aiškinti ir ypatinga metalo kristalo struktūra. Tiesa, kristalografiškas tinklelis metalams galutinai nenustatytas, bet metalo elektrolaidumas aiškinamas palaidų elektronų buvimu. Manoma net, kad tie metalo palaidi elektronai, kurie yra elektrolaidumo priežastimi, visi sudaro tam tikrą tinklą, kuris kaipo toks, slenka pridėjus prie dviejų metalo vietų potencialų skirtumą. Jeigu taip, tai metale yra ir laisvi metalo ionai. Todėl, kada ionizuojasi tokios struktūros metalai, tai atpuola elektronų nuo kiauto atskirimo darbas, atpuola ir atitinkama entropės atmaina. Pasilieka tik entropės atmaina dėl perėjimo ionų, ir elektronų į įvairias fazes arba sistemas. Todėl tokiu atveju vienvalenciam metalui kaip Na arba Ag entropės atmaina bus ne  $2S_e$ , o  $1S_e$ , divalenciam metalui, kaip Pb, bus

ne  $4S_e$ , o tik  $2S_e$ . Pavyzdžiui, metališko Na kristale yra palaidi  $Na^+$  ir neutralūs atomai Na. Veikiant koordinacijai susidaro kompleksinis ionas  $[Na.Na]^+$ , kuris jonizuojasi taip:  $[Na.Na]^+ \rightarrow 2Na^+ + e$ . Šito proceso entropės atmaina  $\Delta S = S_{[Na.Na]^+} - 2S_{Na^+} - S_e$ . Jeigu skirtumas entropijų komplekso ir  $Na^+$  nulis, tai ir išeina  $\Delta S = -S_e$ . Skirtumas  $S_{Na} - S_{Na^+} = 12,20 - 11,66 = +0,54$  yra mažas. Todėl labai galimas dalykas, kad  $S_{[Na.Na]^+} - 2S_{Na^+} = 0$ . Antra vertus, veikiant tarp metalo ionų ir neutralių metalo atomų metalo kristale kovalentingumo ryšiams, o ypač koordinacijai metalo kristale greta su palaidais elektronais ir metalo ionais yra ir aukštesnio valentingumo kompleksiniai metalo ionai, panašūs į jau minėtą merkuro ioną  $[Hg: Hg]^{++}$ . Tokiu atveju vienvalenčio metalo ionizacijos entropės amaina ir vadinasi dydis  $\frac{dE}{dT}$  bus tokio didumo kaip dvivalenčio metalo. Vadinasi, ioni-

zacijos procesas, t. y., perėjimas metalo į tirpalą ionų pavidale gali įvykti įvairiais būdais: perėjimu laisvų metalo ionų, atskirimu elektronų nuo atomo kiauto ir perėjimu to kiauto į tirpalą, kompleksinių ionų metale arba apamai kompleksų esamų metale tolimesnė ionizacija. Savaime suprantama, kad tirpalo koncentracija turi įtakos į tai, kokios rūšies padarai, gatavi ionai, neutralūs atomai arba kompleksiniai ionai pavidale ionų pereina į tirpalą. Taigi man rodo, kad ionizacijos potencialų temperatūrinių koeficientų matavimai arba temperatūros variacijų matavimai ant dirbančių elektrodų Bružso metodu gali daug ką pasakyti ir apie metalo struktūrą ir tuo pačiu laiku

nustatyti funkcionalę priklausomybę tarp dydžio  $\frac{dE}{dT}$  ir tirpalų koncentracijos.

Jau anksčiau paminėta, kad to paties valentingumo sistemoms temperatūriniai koeficientai yra apytikriai to paties didumo, vis tiek, ar mes turime paprastą ionizacijos reakciją, kaip 1)  $Ag \rightarrow Ag^+ + e$  ir  $\frac{1}{2} Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$  arba ionų susijungimo reakciją, 2)  $Ag + \frac{1}{2} Cl_2 \rightarrow Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$  arba 3)  $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$  ir  $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$ ; ir 4)  $Zn + Cl_2 \rightarrow Zn^{++} + 2Cl^- \rightarrow ZnCl_2$ .

$\frac{dE}{dT}$  ir pirmos rūšies reakcijoms ir antros yra to paties

didumo, tik priešingo ženklo, kaip rodo III ir IV lentelės, ir aplamai apžvalga panašių reakcijų temperatūrinių koeficientų aukštomis temperatūromis sutirpintose druskose ir paprastomis temperatūromis tirpaluose.

Kada mes turime celę:  $\text{Ag} \mid \text{HCl} \mid \text{Cl}_2 \text{Pt}$ , tai tos celės elek-

trovaromosios jėgos temperatūrinis koeficientas turėtų būti lygus sumai elektrodų potencialų temperatūrinių koeficientų su sąlyga vienok, kad susidarę ionai nesijungia tarp savęs, kitaip sakant, kada šitoje celėje vyksta tik toki reakcija:  $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ . Taip ir yra. Sidabro ionizacijos  $\frac{dE}{dT} = -0,0003$

ir chloro ionizacijos  $\frac{dE}{dT} = +0,00060$ . Taigi jų suma  $+0,00030$ .

Pakeitę ženklą gauname  $-0,0003$ , kaipo  $\frac{dE}{dT}$  nagrinėjamos čia celės. Tas pats šitai reakcijai išeina ir aukštomis temperatūromis (žiūr. III lentelę).

Imame dar celę:  $\text{Pt.H}_2 \mid \text{HCl} \mid \text{Cl}_2 \text{Pt}$ . Šitoje celėje vyksta reakcija:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$ . Jeigu HCl tirpalas standartinis, žodžiu, jeigu  $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 1$ , tai vandenilio ionizacijai  $\frac{dE}{dT} = +0,00065$ , o chloro ionizacijai  $\frac{dE}{dT} = +0,00049$ .

Vadinasi, šitos celės temperatūrinis koeficientas  $\frac{dE}{dT} = -(0,00065 + 0,00049) = -0,00115$ . Pagal Helmholtz'o lygtį  $\frac{dE}{dT}$  šitai celei išeina  $-0,00117 \frac{\text{voltų}}{\text{gradusų}}$ .

Galop dar vienas pavyzdys. Imame celę:  $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{Cl}_2 \text{Pt}$ .

Šitos celės reakcija:  $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2\text{Cl}^-$ . Jeigu mes turime standartinį tirpalą iš atžvilgio į Zn ir Cl ionus, tai cinko ionizacijos  $\frac{dE}{dT} = +0,00074$ , o chloro  $+0,00049$ . Taigi šitos celės  $\frac{dE}{dT} = -(0,00074 + 0,00049) = -0,00123$ . Šitos celės temperatūrinį koeficientą Kauno Universiteto laboratorii-

joje išmatavo įvairioms  $\text{ZnCl}_2$  koncentracijoms Slavinskas ir koncentracijai 0,01M  $\text{ZnCl}_2$  gavo  $-0,0013$ .

Paskutinėse dvejose celėse mes turime grynas ionizacijos reakcijas. Teigiama ir neigiama elektra visuomet pasireiškia tuo pačiu laiku ir tais pačiais kiekiais. Taigi ionizuojantis metalui atsiskiria nuo metalo atomo 1, 2 arba 3 elektronai ir tas pats atomas įsigyja 1, 2 arba 3 teigiamos elektros įlydžius. Todėl panašios ionizacijos entropės atmaina apytikriai ir gali būti išreikšta kaip  $2S_e$ ,  $4S_e$ ,  $6S_e$ . Kada ionizuojasi metaloidas, sakysime Cl, tai chloro atomas įsigyja vieną elektroną ir tuo pačiu laiku gauna vieną laisvą neigiamos elektros įlydį. Taigi ir šituo atveju ionizacijos reakcijos entropės atmaina gali būti išreikšta kaip  $2S_e$ , jeigu mes turime atominį chloro ir kaip  $4S_e$ , jeigu mes turime molekulinį chlorą. Todėl tokių grynai ioninių reakcijų temperatūrinis koeficientas išeina du syk didesnis kaip atskirų elektrodų temperatūriniai koeficientai. Vadinasi, ir reakcijai  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$  ir reakcijai  $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2\text{Cl}^-$  entropės atmaina, skaitant medžiagos 1 gr. ekvivalentui, turi būti lygi  $8S_e = 26,24 \text{ kal./gr.}$ , iš kur  $\frac{dE}{dT} = \frac{26,24}{23064} = 0,00114 = 4,0,00028$ . Žodžiu, tokioms reakcijoms gaunasi keturvalentės sistemos temperatūrinis koeficientas. Pabrėšime, kad visuomet panašioms reakcijoms išeina tokio didumo temperatūrinis koeficientas. Pavyzdžiui, celės  $\text{PtH}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{O}_2\text{Pt}$  temperatūrinis koeficientas  $\frac{dE}{dT} = -0,0012$ .

Bet kada susidarę ionai, sakysime,  $\text{Zn}^{++}$  ir  $2\text{Cl}^-$  jungiasi tarp savęs ir duoda  $\text{ZnCl}_2$  struktūros  $:\ddot{\text{Cl}}:\text{Zn}:\ddot{\text{Cl}}:$ , tai tada entropės atmaina skaitant 1 gr. ekvivalentui išeina ne  $8S_e$ , o tik  $4S_e$ . Dalykas tas, kad Zn ir  $\text{Cl}_2$  ionizacijos entropės atmaina  $8S_e$ , bet susijungus ionams atsistato valentingumo elektronų skaičius kiekvienam atomui, susirišus tiems atomams elektronų poriais. Todėl tokios reakcijos entropės atmaina ir išeina per pusę mažesnė, būtent, ne  $8S_e$ , o  $4S_e$ . Vadinasi, panašių reakcijų entropės atmaina yra toki pat kaip paprastų ionizacijos reakcijų entropės atmaina. Kitaip kalbant, jeigu iš ionų  $\text{Zn}^{++}$  ir  $\text{Cl}^-$  atsistatytų neutralūs atomai, tai entropės atmaina būtų lygi nuliui. Bet atsistato bendras abiems atomams valentingumo elektronų skaičius su porio elektronų perstuma į elektroneigia-

mo atomo pusę. Todėl susidarant nedisociuotai molekulei entropės atmaina ne nulis, o pusė paprastų ionizacijos reakcijų entropės atmainų sumos.

Paaikškinsime dar šitą faktą ionizacijos lygtimis:

- 1)  $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + 2\text{Cl}^-$ ;
- 2)  $\text{Zn}^{++} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{ZnCl}_2$ ;
- 3)  $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2$ .

Pirmos reakcijos entropės atmaina

$\Delta S_1 = S_{\text{Zn}^{++}} + 2S_{\text{Cl}^-} - S_{\text{Zn}} - S_{\text{Cl}_2}$ , o antros  $\Delta S_2 = S_{\text{ZnCl}_2} - S_{\text{Zn}^{++}} - 2S_{\text{Cl}^-}$ . Pirmos ir antros reakcijų suma yra tolygi trečiajai reakcijai. Todėl pirmos ir antros reakcijų entropės atmainų suma yra trečiosios reakcijos entropės atmaina, būtent,  $\Delta S_3 = S_{\text{ZnCl}_2} - S_{\text{Zn}} - S_{\text{Cl}_2}$ . Taigi sumuojant kaip tik eliminuojasi Zn ir Cl ionų entropės ir pasilieka tik entropės atmaina dėl 2 elektronų porių perstumos, kuri yra tolygi 2 elektronų perėjimo entropės atmainai.

Iš viso to ir tenka padaryti išvadą, kad visokių ionizacijos reakcijų entropės atmaina galima išreikšti lygtimi

$$\Delta S = \pm 2\nu^2 S_e = \nu F \frac{dE}{dT},$$

skaitant šitą entropės atmainą Jouliais medžiagos 1 gr. atomui arba 1 gr. moliui. Bet šita išvada galioja tik pirminiam ionizacijos procesui. Jeigu tas pirminis ionizacijos procesas yra susijęs su kokiomis nors antrinėmis reakcijomis, kaip kompleksų susidarymas arba ionų entropės pasikeitimas dėl praskiedimo, tai šitų antrinių reakcijų šiliminiai efektai atsiliepia ir į entropės atmainą, kitaip sakant, tada pasireiškia entropės atmainos ir vadinasi dydžio  $\frac{dE}{dT}$  pareinamybė nuo koncentracijos. Bet kai kada paminėti čia šiliminiai efektai susibalansuoja ir tada dydis  $\frac{dE}{dT}$  tirpaluose ir paprastomis temperatūromis išeina toks pat kaip skystuose elektrolituose aukštomis temperatūromis, nes aukštomis temperatūromis atkrinta praskiedimo šilimos ir kompleksų susidarymo efektai. Todėl taikinant Gibbso-Helmholtzo lygtį  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$  ioninių reakcijų laisvos energijos atmainoms apskaityti galima naudotis suformuluota čia

taisykle, ypač kada nėra empiriniai nustatytų dydžių  $\frac{dE}{dT}$ . Tokių apskaitymų klaida nebus didesnė kaip klaida, kada vartojami išmatuoti dydžiai  $\frac{dE}{dT}$ .

Kai dėl prasmės konstatuojamų čionai paprastų aritmetinių santykių, tai aš manau, kad čia yra įdomi problema kvantų mechanikai, kurios pagrindinis uždavinys ir yra duoti formules energijos variacijoms apskaityti, išeinant iš atomų ir molekulių elektroninės struktūros. Nereikia užmiršti, kad paprasta aritmetika nuo pat užgimimo chemijos mokslo turėjo ne tik chemijai, bet ir fizikai didelės reikšmės. Jog atominė materijos struktūros teorija išėjo iš Daltono kartotinių santykių dėsnio. Ir šių dienų fizikoje su paprastais aritmetiniais santykiais susiduriame gan dažnai. Pavyzdžiui, einant Bohru, elektrono kinetinės energijos ant pusiausviros orbitų yra atvirkščiai proporcingos tų orbitų eilinių skaičių kvadratams. Taip pat elektroninės energijos lygmės santykiauja kaip eilinių skaičių kvadratai. Charakteringos elementams X-radiacijos dažnumai (K-orbitos  $\alpha$  ir  $\beta$  linijų dažnumai) santykiauja kaip eilinių skaičių kvadratai (Moseley'o dėsnis).

Galop tenka čia paminėti energijos santykius, kurie išeina iš to paties elemento lanko spektro ir kibirkšties spektro nagrinėjimų. Kibirkšties spektrai yra „sustiprinti“ spektrai, todėl, kad tie spektrai priklauso atominei sistemai, kuri nustojo vieno, dviejų arba trijų savo valentingumo elektronų, o lanko spektrai yra neutralaus atomo spektrai. Einant Bohru, tokios neutralės atominės sistemos išorės arba valentingumo orbitos energija  $E_n = -\frac{RchN^2}{n^2}$ . Čionai R — Rydbergo konstanta, N — eilinis atomo skaičius ir n — pagrindinis orbitos kvantų skaičius (eilinis orbitos skaičius, skaitant nuo atomo branduolio), c — šviesos greitumas ir h — Plancko konstanta.

Kada iš tokios neutralės sistemos įtakoje kibirkšties išlydžių išvartytas 1 elektronas, tai tada mes turime jau ioną su 1 teigiamu įlydžiu ir tokios sistemos energija  $E_{\text{sustip.}} = -\frac{4RchN}{n^2}$

o kada išvartyti du elektronai, tai  $E_{\text{sustip.}} = -\frac{9RchN^2}{n^2}$  ir t. t.

Vadinasi, neitralaus atomo spektro ir ionizuoto atomo sustiprinto spektro energijos irgi santykiuja kaip eilinių skaičių kvadratai.

Sąryšy su tuom negalima nepaminti ir Francko konstatuotų santykių tarp atomų ir molekulių absorbcijos spektrų ir disociacijos šilimos. Atomų spektruose tam tikros serijos absorbcijos linijos aplemai konverguoja (vis labiau ir labiau susigrūda) į tam tikrą ribą, nuo kurios prasideda tolydinis absorbcijos spektras. Tą patį fenomeną reiškia ir molekulių ruožų spektrai. Pasirodo, kad sandauga iš šitokios ribos dažnumo ir Plancko konstantos yra lygi darbui, kuris reikalingas tam, kad išvaryti elektroną iš jo orbitos, vadinasi, kad ionizuoti atomą. Tas pats galioja ir molekulės disociacijai. Sandauga iš ruožų ribos linijos ir Plancko konstantos yra ne kas kita, kaip disociacijos darbas. Taigi ir ionizacijos šilimą ir disociacijos šilimą galima apskaiyti pasirėmus spektroskopiškais matavimais ir sulyginti su tais pačiais dydžiais nustatytais kalorimetru. Galima ir absoliutines medžiagų entropes apskaiyti pasirėmus tų medžiagų absorbcijos spektrais ir taip apskaitytos absoliutinės entropės labai gerai sudera su kalorimetriniais nustatytais, kaip tai įrodė W. F. Giaque ir W. Wiebe\*), kurie nustatė absoliutines entropes HCl ir HBr.

Atsižvelgiant į visa tai, leistina manyti, kad ioninių reakcijų entropės atmainos turi savo ekvivalentą arba dublikatą reaguojančių medžiagų spektrų infraraudonoje dalyje. Vienvalentei sistemai entropės atmaina yra  $6,56 \frac{\text{kalor.}}{\text{grad.}} = 6,56.419,10^7$  ergų temperatūra  $298^\circ$ . Taigi suvaržyta energija  $T\Delta S = 6,56.4,19 \cdot 10^7 \cdot 298 = Nh\nu$ . Čia N. Avogrado skaičius, h — Plancko konstanta ir  $\nu$  — dažnumas. Iš šitos lygties  $\nu = \frac{6,56 \cdot 4,19 \cdot 10^7 \cdot 298}{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 6,56 \cdot 10^{-27}} = 2,06 \cdot 10^{13}$ . Šitas dažnumas atitinka bangą  $\lambda = \frac{3 \cdot 10^{10}}{2,06 \cdot 10^{13}} = 14,5 \mu$ . Tai bus linija infraraudono spektro trumpesnių bangų srityje. Divalentei sistemai atitinkamos linijos  $\lambda = 3,64 \mu$  ir trivalentei sistemai  $\lambda = 1,64 \mu$ .

---

\*) W. F. Giaque and R. Wiebe, The Entropy from Spectroscopic Data, Journ. Amer. Chem. Society, 50, Nr. 8, 2193—2202.

Taigi šita radiacija, kurią galima pavadinti charakteringa valentingumo radiacija, randasi infraraudono spektro trumpesnių bangų srityje artimiausioje raudonai spektro sričiai. Bet tai yra tik spėliojimas. Tam spėliojimui patikrinti, reikia žinoti ionų absorbcijos spektrus tirpaluose, apamai reikia nustatyti absorbcijos linijų perstumą vykstant ionizacijos reakcijoms. Kol kas tokios rūšies davinių nėra.

Iš entropės atmainos lygties  $\Delta S = \pm 2\nu^2 S_e$  ir iš ionizacijos reakcijos  $Me \rightarrow Me^+ + e$  ir  $\Delta S = S_{Me} - S_{Me^+} - S_e$  išeina, kad ir skirtumą tarp metalo arba elemento entropės ir jo iono entropės galima išreikšti su pagalba elektrono entropės  $S_e$ , būtent: vienvaleiui atomui išeina  $S_{Me} - S_{Me^+} = \pm 2\nu^2 S_e + S_e = S_e(\pm 2\nu^2 + 1)$ , dvivaleiui  $S_{Me} - S_{Me^{++}} = \pm 2\nu^2 S_e + 2S_e = S_e(2\nu^2 + 2)$ , ir trivaleiui  $S_{Me} - S_{Me^{+++}} = \pm 2\nu^2 S_e + 3S_e = S_e(2\nu^2 + 3)$ . Dvivaleiui ir trivaleiui metalui entropės atmainos imamos su  $+$  ženklu, nes taip ir yra.

Pavyzdžiui Ag išeina  $S_{Ag} - S_{Ag^+} = 10,25 - 12,86 = -2,61$  kolor. grad.. Pagal viršum duotą formulę turėtų būti:  $-S_e = -3,28$  kalor.

Zn išeina  $S_{Zn} - S_{Zn^{++}} = 9,83 - (-23,9) = 33,73$ . Pagal viršum duotą formulę turėtų būti  $10S_e = +32,8$ . Taip pat Cu:  $S_{Cu} - S_{Cu^{++}} = 8,81 - (-23,2) = 32,01$ , o turėtų būti pagal formulę 32,8. Cd išeina  $S_{Cd} - S_{Cd^{++}} = 11,8 - (-20,32) = 32,12$ , turėtų būti 32,8. Fe išeina  $S_{Fe} - S_{Fe^{+++}} = 6,71 - (-63,0) = 69,71$  o pagal formulę turėtų būti  $21S_e = 68,88$ . Galop vienvaleiui Cl išeina  $S_{1/2Cl_2} - S_{Cl} = 10,7$ . Pagal formulę turėtų būti  $3S_e = 9,84$ .

Visais šitais atvejais skirtumas tarp eksperimentinių skaičių ir teoretinių netoks jau didelis, kad reikėtų šituos paprastus santykius ignoruoti. Vadinasi, metalų ir ionų entropių skirtumai reiškia irgi paprastus aritmetinius santykius ir apamai yra lygus  $zS_e$ , o  $z = \pm 2\nu^2 S \pm nS = S_e(\pm 2\nu^2 \pm n)$ . Šitoje formulėje  $n=1, 2, 3...$  ir  $\nu=-1$  arba 3, 10, 21... Taigi ir čia yra problema kvantų mechanikai.

Dėl pabrėžtų čia santykių reikšmingumo netenka abejoti, nes einant šių dienų atomo struktūros teorija atomo pagrindi-



nes savybes, fizines ir chemines, nulemia trys skaičiai: 1) atominis svoris — jis nulemia protonų skaičių atomo branduolyje; 2) atominis arba eilinis atomo skaičius periodinėje sistemoje — nulemia atomo branduolio laisvų teigiamų įlydžių skaičių, ir planetinių elektronų skaičių, ir 3) valentingumo skaičius — nulemia atomų ir molekulių elektroninę struktūrą ir ioninių reakcijų eigą.

Prof. V. Čepinskis.

23.II.1933.

Kaunas.

## Dalykų ir vardų rodyklės.

### A

Absoliutinės elementų entropės 328  
 Absoliutinės ir reliatyvės ionų entropės 330  
 Absoliutiniai ionų greitumai 80, 81  
 Absoliutinis gyvsidabrio potencialas 246—258  
 Acree 48  
 Adams 274  
 Adler'is 281  
 Aktingumas 192—194  
 Akumuliatorius (Termodinaminė teorija) 99—115  
 Allmand'as 283  
 Amalgamų celės 148—149  
 Anionai 5, 10, 25  
 Anodinė poliarizacija 267, 268, 269, 270, 271  
 Anodinis efektas 295—296  
 Anodinis viršvoltažas 273, 275, 276, 278, 282, 285  
 Arrhenius 5, 6, 18, 24, 90

### B

Baborowski 74, 75  
 Bancroft 237  
 Beckmanas 18  
 Bencowitz 52  
 Berzelius 136  
 Berthelot 324, 325  
 Berthelot'o - Thomsen'o taisyklė 98—99, 104, 306  
 Biilman 227  
 Bohr 339, 347  
 Bonsfield'as 32  
 Bose 197  
 Bouty 315  
 Bružs 316, 341, 343

Buchböck 72, 77  
 Buffington 328, 329, 330  
 Bunsen 108, 297  
 Burian'as 317, 321, 322, 330, 337  
 Butleris 162, 163, 164, 165, 166, 240, 241, 257

### C

Carlisle 4  
 Caspari 276  
 Cavendish 6  
 Celė galvaninė 4, 6  
 Centnerschwer'as 34  
 Chemiška pasyvacija 292—293  
 Cheng 220  
 Chinhydrono pagalbinis elektrodas 227—229  
 Chruščiovas 317  
 Clarko celė 169—170  
 Cruickshank'as 4

### Č

Čepinskis 150—153, 183, 197—198, 295, 312, 323, 332—333

### D

Dalton'as 12, 347  
 Danielio elementas 97—98, 131—132, 208  
 Daugaravičiūtė 157, 322  
 Davy 4, 6  
 Dean 220  
 Debye 26, 93, 94  
 Denison'as 86  
 Depoliarizacija 297—299  
 Desorbicija 283  
 Dielektrinė konstanta 16, 17  
 Dietrici 114—115  
 Disociacijos laipsnis 23, 24, 25

Dolezalek (akumulatoriaus termodin.  
teorija) 109—115  
Dujiški elektrodai įvairaus parciali-  
nio spaudimo 150—152  
Dvigubas elektros sluoksnis 161

## E

Eastman 330  
Ekvivalentingas laidumas 21, 22, 40,  
41  
Elektriškas potencialas iš van't Hof-  
fo izotermos 134—136  
Elektriško potencialo formulė (Nern-  
sto) 132—134  
Elektriško potencialo osmotinės teo-  
rijos trūkumai 159—162  
Elektrocheminis ekvivalentas 11, 12,  
13  
Elektrolytinė disociacija 6, 16, 17  
Elektrolytinio proceso našumas 217—  
218  
Elektrolytinis srovės ištiesėjas 287—  
289  
Elektrolitų tirpalų laidumas 19  
Elektrolizas 5, 9, 10, 11  
Elektrometrinis titravimas 222—224  
Elektronas 13  
Elektroneutralumas (tirpalų) 19  
Elektrostrikcija 73  
Elektros širdis 242  
Ellingham'as 283  
Endosmozas (elektros) 72, 75, 258—  
260  
Eudiometras 10, 14

## F

Falk 71  
Faraday'us 4, 5, 10, 11, 13, 15, 58  
Feussner'is 172  
Filmai (katodiniai ir anodiniai) 284—  
288, 293—294  
Findlay 64, 66  
Fotoelektrinė emisija 162  
Franck 348  
Funkcija pH 221—224

## G

Gaidys 317, 320, 321, 322  
Galvani 3, 4  
Galvaninė celė (Termodinaminė teo-  
rija) 97—99  
Galvaninės celės pagrindinės termo-  
dinaminės lygtys 300—306  
Gibbs 137, 254, 257, 303  
Gibbs'o-Helmholtz'o lygtis 105—109,  
305, 324—325, 340, 346  
Glasston'as 277, 280  
Gockel'is 317  
Goerke 332  
Grove 297

## H

Harkins 274  
Heydweiller 70  
Helmholtz'as 12, 13, 124, 302, 303,  
304  
Helmholtz'as (dvigubas elektros  
sluoksnis) 128, 247, 248  
Henderson 155, 156, 157, 158  
Hittorf'as 5, 58, 61, 64, 67, 69, 71, 73,  
84, 125, 293  
Hydracija (ionų) 33, 71, 73, 75, 76,  
78  
Hotchkiss 52  
Hückel 26, 93

## I

Impedansas 46  
Ionai 5, 10, 18  
Ioninės pakaitos reakcijos 210—212  
Ioninių reakcijų pusiausviros kon-  
stanta 206—208  
Ionizacija 16  
Ionizacijos potencialas (ioninių išly-  
džių potencialas) 195  
Ionizacijos reakcijos 331—332  
Ionų didumas 91—93  
Ionų ir elementų entropijų skirtumas  
349  
Ionų migracija 27, 58  
Ionų stipinų harmoniškas vidutinis  
dydis 93

Jahn'as 317  
John 95  
Johnstone 28  
Jones 46—47, 320  
Josephs 46—47

## K

Kalomelio elektrodas 175—177, 202—203  
Kandidovas 256  
Kapiliaringumo kreivė 247  
Kapiliarinis elektrometras 243—246  
Kataforezis 260  
Kationai 5, 10, 25  
Katodinė poliarizacija 267, 268, 269, 270, 271  
Katodinis metalų nusodinimas 212—214  
Katodinis viršvoltažas 273, 274, 275, 280  
Kleeman'as 162  
Kirchhoff'as 303  
Kohlrausch'as 23, 25, 26, 27, 28, 35, 36, 37, 41, 44, 45, 50, 51, 71, 73, 83, 89  
Kolthoff'as 320  
Kompleksiniai ionai 94—96  
Kompleksinių druskų reikšmė elektrolizui 219—220  
Koncentracijos celės 115—125, 141—148  
Konduktometrinis titravimas 225  
Kriučkovas 256  
Kulono dėsnis 16

## L

Latimer 328, 329, 330  
Lewis 320  
Liebreich 257, 258  
Likučių srovė 44—45  
Lindemann 78  
Lippman'as 243, 247, 248  
Lyginamasai tirpalo laidumas 20, 21  
Lodge Oliver 81, 83, 84  
Lorenz Richard 8, 78, 91, 295, 323  
Lowry 32

## M

Mac Innes 90, 183, 281  
Masson'as 83  
Meyer'is 149  
Merkuro sulfato pagalbinis elektrodas 180  
Metaloidų (halogenų) normalinių potencialų suradimas 186—192  
Metalų elektrolitinis perskirimasis 214—215  
Millikan 28  
Miller'is 49  
Moissan'as 6  
Molinis laidumas 21, 22, 40, 41  
Moseley 347  
Moss 253

## N

Nernst'as 5, 6, 8, 126, 127, 136, 137, 154, 158, 161, 162, 165, 166, 203—205, 324, 325, 326  
Newbery 277, 278, 281, 282  
Nicholsonas 4  
Noyes 71, 237  
Normalinis potencialas 134, 139, 178—180  
Normalinis skylimo potencialas 194

## O

Ohmo dėsnis 15, 16, 20, 40  
Oksidacijos ir redukcijos potencialai 231—240  
Osmotinė galvaninės celės teorija 126—148  
Osmotinė elektriško potencialo teorija 6  
Osmotinė tirpalų teorija 5, 17  
Osmotinis spaudimas 17, 18  
Ostwaldas 5, 8, 58, 59, 247, 321

## P

Pagalbiniai elektrodai 175, 176, 181—183  
Palmaër 128, 129, 252  
Parcialiniai dydžiai 331  
Parker'is 50, 51  
Pasyvumas (metalų) 286—294  
Pataisa dėl vandens laidumo 51—56

Peltjer'o efektas 315, 316  
Pereinamoji varža 282, 284  
Perrin 258, 259  
Peterso lygtis 236—240  
Planck 158, 301, 326, 333, 347  
Planté 101, 102  
Platinavimas (elektrodų) 49  
Poggendorfo kompensacijos principas  
170—171  
Polarizacija (galvaninė) 264, 265,  
266, 267  
Polarizacijos efektai 42—51  
Potenciometras 172—174  
Protonas 13

## R

Ramsay 6  
Raoult'o dėsnis (reliatyvi garų spau-  
dimo depresija) 119—120  
Reinhold'as 74  
Reisener 74, 75  
Remy 74, 75  
Reuss 258, 260  
Rideal'is 166, 283  
Riesenfeld'as 74  
Rydberg 347

## S

Sackur 327, 336  
Saviindukcija 42, 43  
Schreiner'is 95—96  
Schulze 294  
Sidabro - sidabro chlorido pagelbinis  
elektrodas 180  
Sieros rūkšties tirpalų skylimo po-  
tencialas 196—200  
Sitnikovas 317  
Skylimo potencialai 189—192, 201—  
202  
Skysčių kontakto potencialas 153—  
160  
Slavinskas 314, 317, 320, 321, 322,  
345  
Smale 197, 320  
Smith'as 50, 58, 61, 90, 219, 249, 250,  
252, 253, 294  
Solvacija (ionų) 27, 71  
Sorret'o efektas 316, 317, 318  
Standartinės celės 168—170

Steele 86  
Stokes 19, 28, 73, 76, 77

## Š

Šarminių ir žemės šarminių metalų  
normalinių potencialų suradimas  
184—186

## T

Taylor'as 48  
Tekelenburg'as 320  
Termioninė emisija 162  
Tetrodės lygtis 336  
Thomsen'as 110—111, 324, 325  
Thomson'as J. 13  
Tirpalai - buferiai 225—227  
Tirpimo spaudimas (Nernst'o Lö-  
sungsdruck) 127  
Transporto skaičiai 5, 58, 61, 85  
Tirpingumo arba ioninė sandauga  
230—231

## U

Ulich'as 35, 73, 92  
Ultra grynas vanduo 51

## V

Vandenilio atpalaidavimo cinku pu-  
siausviros konstanta 210  
Vandenilio standartinis elektrodas  
181—183  
Vandens ionizacijos konstanta 196,  
229, 230  
Van Laar 249, 250, 251  
Varvantis gyvsidabrio elektrodas  
251—252  
Van't Hoff 5, 6, 17, 18, 120, 134  
Van't Hoff'o koeficientas i 18  
Viršvoltažas 272, 281, 282, 283, 284  
Voltametrai 13, 14  
Volta 3, 4, 6

## W

Wagner 74, 75  
Walden'o taisyklė 34, 88  
Washburn'as 29, 72, 77  
Weber O. 313, 323, 333  
Westono celė 168—169  
Wheatham 85  
Wheatstone'o tiltas 35, 36, 37, 38, 41,  
42, 44, 45  
Wildas 256  
Wilsmore 197

# T u r i n y s.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Pusl.<br>3—8 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Ižanga</b> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |              |
| <b>1 §. Elektrolizas ir Elektrolaidumas</b> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 9—57         |
| <p>Elektrolizo mechanizmas. Faraday'jaus elektrolizo dėsniai. Elektrocheminiai ekvivalentai. Faraday'jaus elektrolizo teorija. Ionai. Ionų įlydis. Voltametrai. Elektrolitinės arba spontaninės disociacijos teorija. Elektrolitinis tirpalų laidumas. Ekvivalentingas ir molekulinis laidumas. Elektrolitų laidumas kaip temperatūros ir koncentracijos funkcija. Elektrolitų laidumas ne vandens tirpaluose. Waldeno taisyklė. Laidumo matavimas. Teorija. Wheatstone'o tilto schema. Tikslumas. Kompensacija. Poliarizacijos saviindukcija. Poliarizacijos kondensatoriaus tekėjimo įtaka. Svarbieji klaidų šaltiniai. Jones'o ir Josephs'o metodas. Voltažo, srovės dažnumo, elektrostatinio talpumo ir celės konstrukcijos įtaka elektrolito varžai. Ultra-tyro vandens lyginamasis laidumas. Pataisa dėl vartojamo tirpalams vandens laidumo.</p> |              |
| <b>2 §. Ionų migracija</b> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 58—96        |
| <p>Koncentracijos pasikeitimai elektrodų srityje ir ionų transporto skaičiai. W. Ostwald'o ir Smiths'o būdai santykiui tarp ionų greitumų ir koncentracijų pasikeitimų nustatyti. Hittorf'o tyrinėjimai ir transporto skaičių nustatymo metodai. Transporto skaičiai ir absoliutiniai ionų greitumai. Hittorf'o transporto skaičiai ir ionų solvacija. Tikrieji transporto skaičiai. Tiesioginiai metodai ionų greiui matuoti. Transporto skaičių reikšmė. Transporto skaičiai tirpalų mišiniuose. Ionų didumas. Kompleksiniai ionai.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |              |
| <b>3 §. Termodinaminė galvaninės celės teorija</b> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 97—125       |
| <p>Cheminės ir elektrinės energijos kiekybiniai santykiai. Termodinaminė galvaninės celės teorija. Thomson'o -</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |              |

Berthelot'o taisyklė. Danielio elemento ir švino akumuliatoriaus elektrovavimo jėga. Gibbs'o - Helmholtz'o lygtis. Akumuliatoriaus termodinaminė teorija. Koncentracijos celės su transportu ir be transporto termodinaminė teorija.

**4 §. Osmotinė galvaninės celės teorija . . . . . 126—166**

Tirpingumo spaudimo sąvoka. Dvigubas elektros sluoksnis metalo ir elektrolito kontakto vietoje. Osmotinių ir elektriškų jėgų pusiausvira. Kationų ir anionų elektriško potencialo formulės. Galvaninės celės osmotinė teorija. Koncentracijos celių su transportu ir be transporto osmotinė teorija. Dviejų skysčių (dviejų elektrolitų arba to paties elektrolito dviejų skirtingų tirpalų) kontakto potencialas. Tirpingumo spaudimo sąvokos trūkumai. Kitos elektriško potencialo teorijos.

**5 §. Potencialų matavimas . . . . . 167—205**

Elektrovavimosios jėgos matavimas. Standartiniai elementai. Poggendorf'o kompensacijos metodas. Potenciometas. Standartiniai elektrodai: kalomelio ir vandenilio. Šarminių ir žemės šarminių metalų potencialų matavimas. Skyrimo potencialai ir jų matavimai. Metaloidų potencialų nustatymas.  $H_2SO_4$  ir kitų elektrolitų tirpalų skyrimo potencialai. Skirtumai apskaitant ionų išlydžio potencialus pagal ionų koncentracijas ir pagal ionų aktingumus.

**6 §. Normalinių potencialų lentelės reikšmė . . . . . 206—241**

Pakaitų reakcijos. Vandenilio atpalaidavimas metalais. Ioninių reakcijų pusiausvros konstanta. Metalų nusodinimas ant katodo ir elektrolitinis metalų perskirimasis. Vandens disociacijos (ionizacijos) konstanta. Silpnai tirpstančių druskų tirpingumo sandaugos reikšmė. Metalų valentingumo nustatymas. pH funkcija. Elektrometrinis titravimas (standartinis vandenilio elektrodas kaip indikatorius). Chinhidrono pagalbinis elektrodas. Elektrolitai stabdžiai arba buferiai. Oksidacijos - redukcijos potencialai ir celės.

**7 §. Elektro - kapiliarinės jėgos . . . . . 242—261**

Gyvsidabrio paviršiaus įtempimas ir dvigubas elektros sluoksnis. Lippman'o kapiliarinis elektrometras. Helmholtz'o - Lippman'o elektro-kapiliaringumo teorija. Absoliutinio potencialo klausimas. Lašų elektrodas. Kitos elektro-kapiliaringumo teorijos. Elektrokinetiniai fenomenai: elektriškas endosmozis ir kataforezis.

**8 §. Galvaninė poliarizacija . . . . . 262—300**

Poliarizacijos priežastys: koncentracijos atmainos elektrodų srityje, elektrodinių procesų negrižtamumas vykstant elektrolizui ir įvairių filmų susidarymas ant elektrodų. Kohlrausch'o elektrovaromosios jėgos formulė, kada vykstant elektrolizui pasireiškia poliarizacija. Metodai poliarizacijai sekti. Katodinė ir anodinė poliarizacija. Viršvoltažas: katodinis ir anodinis. Metodai viršvoltažui išmatuoti. Viršvoltažo variacijos. Pereinamoji varža. Viršvoltažo reikšmė elektrolitiniams procesams. Katodinio viršvoltažo teorija. Metalų pasyvumas. Metodai pasyvacijai sekti. Pasyvumo teorijos. Anodinis efektas aukštomis temperatūromis. Depoliarizacija ir jos reikšmė elektrolitiniams procesams.

**9 §. Galvaninės celės pagrindinės termodinaminės lygtys 300—350**

Pagrindinės termodinaminės funkcijos. Planck'o entropės lygtis. Gibbs'o-Helmholtz'o lygtys. Laisvos energijos sąvoka. Entropė ir laisvos energijos temperatūrinis koeficientas. Pastovios pusiausviros termodinaminis apibrėžimas. Spontaninė reakcijos eiga ir chemiško giminingumo miera. Ioninių reakcijų šiliminiai efektai (ionizacijos šilima). Temperatūrinis elektrovaromosios jėgos koeficientas ir ionizacijos šilima. Temperatūriniai koeficientai ir valentingumas. Nernst'o šilimos teorema ir Planck'o III termodinamikos principas. Absoliutinė entropė. Entropės atmainos ir temperatūriniai koeficientai. Tų atmainų ryšiai su elementų ir chemiškų junginių valentingumu.



# Pastebėtų klaidų atitaisymas.

| Pusl. | Eilutė<br>skaitant<br>iš viršaus | Išspausdinta      | Turi būti          |
|-------|----------------------------------|-------------------|--------------------|
| 4     | 32                               | Faraday'aus       | Faraday'us         |
| 5     | 2                                | Faraday'ius       | Faraday'us         |
| 6     | 10                               | Arrhenin'o        | Arrhenius'o        |
| 82    | 37                               | elektrodo         | elektrodų          |
| 84    | 4                                | pasiliks          | pasislinks         |
| 85    | 17                               | pisistums         | pasistums          |
| 86    | 9                                | žemyn             | aukštyn            |
| "     | 10                               | aukštyn           | žemyn              |
| 88    | 21                               | jojo              | jodo               |
| 110   | 24                               | Thomson'as        | Thomsen'as         |
| "     | 25                               | Thomson'as        | Thomsen'as         |
| 111   | 6                                | Thomson'o         | Thomsen'o          |
| 116   | 21                               | Eelektrovaromoji  | Elektrovaromoji    |
| 162   | 20                               | $\pi$             | $\pi_A$            |
| 165   | 5                                | $-ve_2 F$         | $+ve_2 F$          |
| "     | 11                               | $-ve_2 F$         | $+ve_2 F$          |
| "     | 13                               | $+ve_1 F$         | $-ve_1 F$          |
| "     | "                                | $-ve_2 F$         | $+ve_2 F$          |
| "     | 20                               | tirpalų           | tirpalo            |
| 172   | 5                                | 1,0185            | 1018,5             |
| 174   | 9                                | rakėnos           | rankėnos           |
| 181   | 8                                | liapsnys          | laipsnys           |
| "     | 31                               | niuliu            | nuliu              |
| 184   | 4                                | kalvaninės        | galvaninės         |
| 193   | 15                               | potencionalų      | potencialų         |
| 196   | 9                                | silpesnius        | silpnesnius        |
| 197   | 2                                | nuoseklilai       | nuosekliai         |
| 202   | 9                                | Antras            | Antra              |
| "     | 20                               | pasieksiamė       | pasiekiame         |
| 203   | 10                               | fezės             | fazės              |
| 206   | 3                                | Joni.             | Joni —             |
| "     | 7                                | funkcija —        | funkcija.          |
| 214   | 16                               | patiekus          | pasiekus           |
| 216   | 34                               | platinos          | platinuotos        |
| 218   | 10                               | [N <sup>-</sup> ] | [Ni <sup>-</sup> ] |
| 244   | 2                                | slluoksniį        | sluoksniį          |

| Pusl. | eilutė<br>skaitant<br>iš viršaus | Išspausdinta                                                                   | Turi būti                                                                        |
|-------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 244   | 7                                | sieurame                                                                       | siaurame                                                                         |
| "     | 11                               | trumpesnis                                                                     | ilgesnis                                                                         |
| 246   | 9                                | kapiliarinėje                                                                  | kapiliarėje                                                                      |
| "     | 26                               | potencialų                                                                     | potencialų                                                                       |
| 247   | 5                                | skirumo                                                                        | skirtumo                                                                         |
| "     | 40 pieš.                         |                                                                                | koordin. pradžią reikia<br>pažymėti raidė H                                      |
| 248   | 25                               | $\frac{\partial}{\partial \pi} \left( \frac{\partial E}{\partial A} \right)_A$ | $\frac{\partial}{\partial \pi} \left( \frac{\partial E}{\partial A} \right) \pi$ |
| 252   | 28                               | Palmajer                                                                       | Palmaer                                                                          |
| "     | 30                               | Palmajer                                                                       | Palmaer                                                                          |
| 255   | 4                                | adsorbsijos                                                                    | adsorbcijos                                                                      |
| "     | 20                               | 0,336                                                                          | 0,366                                                                            |
| 257   | 7                                | Bulteris                                                                       | Butleris                                                                         |
| "     | 14                               | absorbuotų                                                                     | adsorbuotų                                                                       |
| 258   | 4                                | kreivė                                                                         | kreivės                                                                          |
| 259   | 4                                | slenkia                                                                        | slenka                                                                           |
| 260   | 7                                | baterijos                                                                      | batarejos                                                                        |
| 264   | 37                               | kotionų                                                                        | kationų                                                                          |
| "     | 39                               | mirgacija                                                                      | migracija                                                                        |
| 265   | 38                               | konpleksinės                                                                   | kompleksinės                                                                     |
| 267   | 18                               | $P^2 \int idt$                                                                 | $P \int idt$                                                                     |
| 268   | 38                               | 0                                                                              | C                                                                                |
| 270   | 22                               | kalomellio                                                                     | kalomelio                                                                        |
| 279   | 13                               | 1,12                                                                           | 1,23                                                                             |
| "     | 16                               | 1,12                                                                           | 1,23                                                                             |
| "     | 17                               | 1,54                                                                           | 1,65                                                                             |
| "     | 20                               | 1,12                                                                           | 1,23                                                                             |
| "     | 20                               | 1,86                                                                           | 1,97                                                                             |
| "     | 27                               | 1,12                                                                           | 1,23                                                                             |
| "     | 28                               | 2,62                                                                           | 2,73                                                                             |
| 297   | 30                               | pliarizacijos                                                                  | polarizacijos                                                                    |
| 311   | 9                                | išmtuotus                                                                      | išmatuotus                                                                       |
| "     | 26                               | elektrododo                                                                    | elektrodo                                                                        |
| 314   | 31                               | + 2 Cl                                                                         | + 2 Cl <sup>-</sup>                                                              |
| 323   | 3                                | dvilalenčiams                                                                  | dvivalenčiams                                                                    |
| "     | 30                               | Veberis                                                                        | Weberis                                                                          |
| 326   | 33                               | intekralą                                                                      | integralą                                                                        |
| 330   | 14                               | S <sub>C</sub> <sup>-</sup>                                                    | S <sub>Cl</sub> <sup>-</sup>                                                     |